

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie
minérale et analytique

Professeur W. Haerdi

**ETUDE DU MECANISME DE L' HYDROLYSE
DES HYDROXOCOMPLEXES DE Fe(III).**

THESE

présentée à la faculté des sciences
de l' Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

MARIO LEVENTAL
de Yougoslavie

Thèse NO 1839

Clausthal-Zellerfeld
Bönecké Druck

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545929_0036

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie
minérale et analytique

Professeur W. Haerdi

**ETUDE DU MECANISME DE L' HYDROLYSE
DES HYDROXOCOMPLEXES DE Fe(III).**

THESE

présentée à la faculté des sciences
de l' Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

MARIO LEVENTAL
de Yougoslavie

Thèse No 1839

Clausthal-Zellerfeld
Bönecké Druck

1977

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur W. H. R. H. H.

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Département de Chimie
Minéralogie et Analytique

ETUDE DU MÉCANISME DE L'HYDROLYSE
DES HYDROXYCOMPLEXES DE FAIBLE

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève



pour obtenir le grade de

MAGISTÈRE
DE SCIENCES

Thèse no 155

Chimie-Inorganique
Bibliothèque

La faculté des sciences ,sur le préavis de
Messieurs W.HAERDI,professeur ordinaire et
directeur de thèse,W.SCHINDLER,professeur
(Université - Berne) et J.-Cl. LANDRY ,
docteur ès sciences (Institut d'Hygiène -
Genève) autorise l'impression de la présente
thèse,sans exprimer d'opinion sur les propositions
qui y sont énoncées.

Genève,le 18 octobre 1977

Le Doyen:

Thèse N° 1839

Bernard LEVRAT

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée de l'Université de Genève.

Je tiens à exprimer au Professeur D. MONNIER mes plus vifs remerciements pour m'avoir permis d'entreprendre ce travail.

Je remercie également le Professeur W. HAERDI et le Dr. LANDRY pour le soutien qu'ils m'ont accordé et le Professeur P. SCHINDLER d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je remercie, enfin , toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide.

TABLE DES MATIERES

Chapitres	Titres	Pages
	Introduction bibliographique	1
I	Etude de l'hydrolyse de Fe(III) en équilibre	
I -1	Introduction	4
I -2	Détermination de la constante K_{11}	
I -2.1	Partie expérimentale	7
I -2.2	Les spectres des solutions de Fe(III)	7
I -2.3	Résultats de la détermination de K_{11}	9
I -3	Détermination de la constante de formation du dimère; moment magnétique et structure	
I -3.1	Structure du dimère	12
I -3.2	Détermination de la constante β_{22}	14
I -3.3	Moment magnétique du dimère	16
I -4	Etude du complexe $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{10}^{5+}$	
I -4.1	Introduction	18
I -4.2	Résultats et discussion	18
I -5	Formation des paires d'ions Fe(III)-nitrate	
I -5.1	Introduction	19
I -5.2	Partie expérimentale et résultats	20
I -6	Conclusions	21
II	Etude de l'hydrolyse de Fe(III) en absence d'un équilibre thermodynamique	
II-1	Introduction	24
II-2	Modèle du mécanisme de l'hydrolyse de Fe(III)	24
II-3	Partie expérimentale	
II-3.1	Mesures du pH	27
II-3.2	Mesures de la susceptibilité magnétique	27
II-3.3	Mesures de la mobilité électrophorétique	27
II-3.4	Changement de la turbidité et mesure du temps d'apparition du précipité	28
II-3.5	Détermination de la proportion de Fe' sous forme de polymères	29
II-3.6	Mesures de la concentration critique de coagulation	29

Chapitres	Titres	Pages
II-4	Résultats et discussion	
II-4.1	Hydrolyse des solutions pour un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}=0$	30
II-4.2	Hydrolyse des solutions pour un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}=0,5$	38
II-4.3	Hydrolyse des solutions pour un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ de 0,5 à 2,5	
II-4.4	Hydrolyse des solutions pour un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}=2,5$	59
II-5	Conclusions générales	61
III	Formation des complexes de Fe(III) en présence de ses hydroxocomplexes	
III-1	Introduction	63
III-2	Partie expérimentale	64
III-3	Résultats et discussion	64
III-4	Conclusions générales	73
ANNEXE I	Préparation des solutions pour la détermination des constantes K_{11} et β_{22}	76
ANNEXE II	Méthode de mesure de la susceptibilité magnétique I	76
ANNEXE III	Méthode de mesure de la susceptibilité magnétique II	78
ANNEXE IV	Modifications de la méthode potentiométrique pour l'étude du système Fe(III)-hydroxocomplexes	78
ANNEXE V	Préparation des solutions pour l'étude de l'hydrolyse lente de Fe(III)	82
ANNEXE VI	Isotachophorèse de Fe(III)-hydroxocomplexes	82
ANNEXE VII	Détermination de la concentration critique de la coagulation	83
ANNEXE VIII	Calculs cinétiques de la réaction entre les polymères et de HASS	88
BIBLIOGRAPHIE		90

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Les premières observations de l'hydrolyse de Fe(III) ont été faites en 1858 déjà par Ordway¹. Les propriétés physiques et chimiques de "l'hydroxyde de fer colloïdal" ont été étudiées en détail et les résultats, souvent purement descriptifs, sont compilés dans le livre de Mellor². Werner³ et Pfeiffer⁴, en 1907 proposent un mécanisme général de l'hydrolyse selon la réaction acide-base suivante:



puis, Bose⁵ et Pascal⁶ observent les propriétés "diamagnétiques" des solutions de Fe(III) hydrolysé et Aumeras⁷ suit les variations de la susceptibilité magnétique au cours de l'hydrolyse lente des solutions de chlorure de Fe(III) sans entrer dans les considérations théoriques. Lamb et Jacques⁸ étudient les changements de la conductivité, du pH et de la "couleur spécifique" des solutions de chlorure, de nitrate et de Fe(III) et en concluent que la coagulation de "l'hydroxyde de fer soluble" est la réaction qui contrôle la vitesse de l'hydrolyse globale. Rabinovic et Stockmayer⁹ déterminent par spectrophotométrie la constante de formation du premier hydroxocomplexe de la série ($\log K_{11} = -3$) et étudient l'influence de la concentration en perchlorate. Olson et Simonsen¹⁰ trouvent des valeurs semblables ($\log K_{11} = -2.55$ à la force ionique 0.046). Sutton¹¹ discute de la formation des paires d'ions Fe(III)-perchlorate sur la base des certains changements des spectres UV, Sykes¹² observe que l'ion $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et l'ion perchlorate se trouvent à une distance de 9 Å, séparés par deux molécules d'eau.

Dans un travail remarquable, Hedström¹³ détermine par potentiométrie en présence de Fe(II), les constantes de stabilité des trois complexes successifs ($\log K_{11} = -3.05$, $\log \beta_{12} = -6.30$, $\log \beta_{22} = -2.91$); ce dernier, est le premier des isopolycomplexes identifié des hydroxocomplexes de Fe(III). Broersma¹⁴, puis Mulay et Selwood¹⁵ expliquent l'abaissement de la susceptibilité magnétique, au cours de l'hydrolyse, par les propriétés diamagnétiques de cet isopolycomplexe (dimère), ce qui leur permet de calculer, avec une précision discutée, sa constante de stabilité. C'est très récemment que la structure du dimère est discutée par Knudsen¹⁶ qui d'après des résultats obtenus par spectroscopies Mössbauer, IR et Raman propose la structure μ -oxodi-Fe(III) (Fe-O-Fe) comme une alternative à di- μ -hydroxodi-Fe(III) qui a été adoptée

par Hedström ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe). Sur la base des ses mesures, Shugar¹⁷ trouve que le dimère n'est pas diamagnétique et calcule la valeur de 3.7 M.B./Fe atome; Mâthé¹⁸ trouve 3.1 M.B./Fe atome.

Par la méthode des titrations conductimétriques en milieu perchlorate 3 M, Biedermann¹⁹ détermine la constante de stabilité du complexe $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ($\log K_{34} = -5.77$); Zvyagnitsev²⁰ prépare le complexe $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5^+$ et détermine sa structure par une analyse élémentaire. Ropars²¹ en milieu perchlorate 0.1 M détermine la constante de stabilité du complexe $\text{Fe}_2(\text{OH})_5^+$ ($\log K_{21} = -0.98$), dont le moment magnétique serait identique à celui de Fe(III) dans les complexes à spin élevé, soit 5.92 M.B. Dans les solutions de nitrate de Fe(III) d'un degré avancé d'hydrolyse, Ciavatta²² détermine par potentiométrie la constante de stabilité du complexe $\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{34}^{2+}$ ($\log \beta_{12,34} = -46.1$).

Arnek²³ donne une revue des paramètres thermodynamiques des hydroxo-complexes connus. Siddal²⁴ étudie les changements de la constante de stabilité K_{11} en fonction de la force ionique et trouve qu'ils sont conformes à la théorie de Debye-Hückel. Turner²⁵ fait une extension des mesures spectrophotométriques dans l'UV lointain (jusqu'à 200 nm) et identifie les bandes comme des bandes de transfert de charge.

Wendt²⁶ par la méthode du "saut de pression" (pressure jump) étudie la cinétique de dimérisation et détermine les constantes de vitesse de dimérisation et dissociation du dimère ($k_{\text{dim.}} = 450 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $k_{\text{diss.}} = 1 \text{ sec}^{-1}$). Hemmes²⁷ utilise la technique du "saut de champ électrique" (electric field jump) pour déterminer les constantes de vitesse de formation et de dissociation du complexe 1:1 ($k_{\text{form.}} = 3 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$; $k_{\text{diss.}}$ est contrôlée par la diffusion) et 1:2 ($k_{\text{form.}} = 6.1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$; $k_{\text{diss.}} = 8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$).

Spiro²⁸ prépare un hydroxocomplexe hautement polymérisé ($\text{PM} = 1.4 \cdot 10^5$) qu'il sépare sur le Sephadex G-25, puis en détermine le coefficient de sédimentation et trouve par microscopie électronique que la forme de ce polymère est sphérique d'un diamètre de 70 Å. Sa stabilité relativement grande s'explique par la haute énergie d'activation nécessaire pour provoquer des changements de structure au cours de la précipitation. Sommer²⁹ observe la dissociation du polymère en milieu acide et estime l'énergie d'activation à 13.8 Kcal/M, valeur qui est nettement supérieure à 6.8 Kcal/M pour la dissociation acide du dimère.

Brady³⁰ détermine la structure de ce polymère par la corrélation des données de l'analyse élémentaire avec celles de la diffraction des rayons X en solution . La formule globale pourrait être exprimée par:



le fer étant lié tétraédriquement avec deux O^{2-} , deux OH^- et un NO_3^- par liaison hydrogène. Le polymère montre une analogie remarquable avec la fer-ritine , composante inorganique du cytochrome.

Le mécanisme de l'hydrolyse lente (lente par rapport à la vitesse de l'hydrolyse des solutions contenant un excès de la base par rapport à la concentration du fer total) fait l'objet des travaux de Knight et Sylva³¹ qui sur la base des observations du temps d'apparition du précipité, proposent l'existence de deux voies pour l'hydrolyse et qui sont, selon les conditions toutes deux compétitives pour le fer "libre" ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) , soit la formation des isopoly-complexes hydrolysés (polymères) et la formation du précipité. Pour que la précipitation puisse se produire les polymères doivent libérer les hydroxocomplexes mononucléaires $\alpha \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, par une dissociation, ce qui explique la précipitation de certaines solutions lorsqu'on ajoute de l'acide.

Murphy³² observe les variations du coefficient de sédimentation au cours de l'hydrolyse du nitrate, du chlorure et du perchlorate de Fe(III) sur la base desquelles il donne une explication sur la formation des noyaux de cristallisation .

Dousma³³ décrit une technique originale de titrations homogènes à l'aide de laquelle il élabore un modèle de l'hydrolyse de Fe(III).

Une excellente revue de Sylva³⁴ discute tous les aspects de l'hydrolyse de Fe(III) et donne une bibliographie complète jusqu'à 1972.

Notre travail a été entrepris dans le but de confirmer et de développer si possible le mécanisme de l'hydrolyse proposé par Knight et Sylva; il est divisé en trois parties: 1. étude des équilibres dans les solutions de Fe(III) , 2. étude du mécanisme de l'hydrolyse et 3. étude d'une complexation du fer sous forme des ses hydroxocomplexes , avec un ligand organique dont le choix est justifié par sa présence dans certaines eaux naturelles.

I - ETUDE DE L'HYDROLYSE DE Fe(III) A L'EQUILIBRE EN SOLUTION AQUEUSE

I-1 Introduction

Au cours des recherches sur les hydroxocomplexes de Fe(III) , le problème de la définition de l'équilibre par rapport à la précipitation s'est souvent posé. Un certain nombre de déterminations de constantes , ont été effectuées dans des conditions de sursaturation et même d'absence évidente d'équilibre, l'hydrolyse lente étant assimilée à un état d'équilibre.²²

Il est difficile d'établir les limites précises dans lesquelles un équilibre thermodynamique existe réellement, par exemple en calculant le degré de sursaturation à partir du produit ionique (dans le cas de l'hydroxyde de Fe(III)" $pK_{sp} = 38.4$); le calcul donne pour une solution $10^{-3} M$ en Fe' (Fe' est la concentration du Fe(III) total) une valeur du pH égale à 2.20 , tandis que l'expérience montre que cette solution précipite à un pH inférieur. C'est une des indications que la phase solide , au cours de l'hydrolyse ne se forme pas par un mécanisme simple, c'est-à-dire à partir des hydroxocomplexes monomères qui donnent des polymères, qui à leur tour coagulent et ainsi forment le précipité. (voir Ch. II-2)

La manière de préparer la solution de Fe(III) a une grande importance sur le comportement du système fer-hydroxocomplexes. La plupart des expérimentateurs préparent les solutions en diluant une solution mère, toutefois il est possible de procéder à la dissolution directe d'un sel de Fe(III) dans le milieu le plus proche possible de celui à étudier. La première méthode est avantageuse dans le cas des solutions diluées ($< 10^{-3} M$ en Fe'), mais lorsque la solution mère n'est pas fortement acidifiée , celle-ci est sujette à des modifications irréversibles. La dissociation des isopolycomplexes étant lente , il est alors difficile de retrouver les conditions d'équilibre, même en passant dans un milieu relativement acide. La deuxième méthode est plus commode pour la préparation des solutions concentrées et les résultats sont très reproductibles.

Nous considérons qu'il est nécessaire de faire une distinction entre les systèmes en équilibre et ceux qui évoluent spontanément (même si cette évolution est lente) et l'étude du point de vue pratique ainsi que théorique devra être faite séparément pour les deux systèmes.

Pour notre travail , nous avons alors défini des "critères d'équilibre" qui nous permettent de délimiter les deux domaines de l'étude :

- aucun paramètre ne doit évoluer au cours et après une expérience,
- les constantes de stabilité doivent être indépendantes de la manière de préparation (par exemple , pour un pH donné obtenu par une titration avec une base , ou inversement , par un acide),
- un modèle mathématique calculé sur la base des ces constantes doit pouvoir expliquer le comportement du système , dans les limites des erreurs expérimentales.

Dans cette première partie de notre travail, chaque série d'expériences qui n'a pas pu satisfaire à l'un des critères susmentionnés a été écartée.

Les équilibres suivants ont été définis:



Les constantes de formation sont respectivement les suivantes:

$$(2') \quad K_{11} = \frac{|\text{FeOH}^{2+}| |\text{H}^+|}{|\text{Fe}^{3+}|}$$

$$(3') \quad \beta_{12} = \frac{|\text{Fe}(\text{OH})_2^+| |\text{H}^+|^2}{|\text{Fe}^{3+}|}$$

$$(4') \quad \beta_{22} = \frac{|\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}| |\text{H}^+|^2}{|\text{Fe}^{3+}|^2}$$

$$(5') \quad \beta_{21} = \left| \text{Fe}_2(\text{OH})^{5+} \right| \left| \text{H}^+ \right| / \left| \text{Fe}^{3+} \right|^2$$

$$(6') \quad \beta_{34} = \left| \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} \right| \left| \text{H}^+ \right|^4 / \left| \text{Fe}^{3+} \right|^3$$

L'eau de coordination est omise pour des raisons de simplification.

Il est évident que les équilibres mentionnés sont ceux qui se présentent au début de l'hydrolyse et que , au cours de la formation de la phase solide toute une série d'autres hydroxocomplexes peuvent se former. Comme il n'est pas possible de déterminer leurs constantes d'équilibre et de les isoler, nous allons les considérer sous un nom commun: polymères. L'étude du mécanisme de leur formation et de leurs structures, fera l'objet de la deuxième partie de ce travail.

I-2 Détermination de la constante K_{11}

I-2.1 Partie expérimentale

Voir annexe I

I-2.2 Les spectres des solutions de Fe(III)

La bande d'absorption à 242 nm est attribuée au complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, et les bandes à 216 et 296 nm au complexe $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (Voir Fig. I-1). Au moyen de solutions de concentration variable en Fe'et de force ionique $I = 1.0$ (en acide perchlorique) nous avons déterminé le coefficient d'absorption molaire du complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\epsilon_0 = 4250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, valeur qui est en très bon accord avec celle de la littérature ²⁵.

Pour la résolution des spectres, aussi bien que pour la simulation des variations de ceux-ci avec le pH, nous avons supposé une forme pseudo - Gaussienne des bandes d'absorption ³⁵:

$$\epsilon_i = \epsilon_0 2^{-(\lambda_i - \lambda_0 / \delta_{\pm})^2} \quad (7)$$

où : ϵ_i = coeff. d'absorption molaire à la longueur d'onde λ_i
 ϵ_0 =coeff. d'absorption molaire à la longueur d'onde λ_0 (max.)
 δ_+ et δ_- sont les largeurs des bandes (en nm) à la mi-hauteur (+ dans le sens des longueurs d'onde plus longues et - dans le sens des longueurs d'onde plus courtes)

La bande à 242 nm est complexe et une analyse montre la présence d'une composante à approximativement 210 nm avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon_1 = 1400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, car le rayonnement diffusé (stray light) est très important dans ce domaine du spectre et la précision de mesure devient faible.

Les résultats de l'analyse des spectres sont présentés sur le Tab. I-1 :

Tab. I-1

Complexes	$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	$\delta_+ (\text{nm})$	$\delta_- (\text{nm})$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	4250	242	28	27
"	1400	210	13	13
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	(4280)	216	19	18
"	(2300)	296	46	44

Les valeurs de ϵ entre les parenthèses ont été déterminées par le calcul.

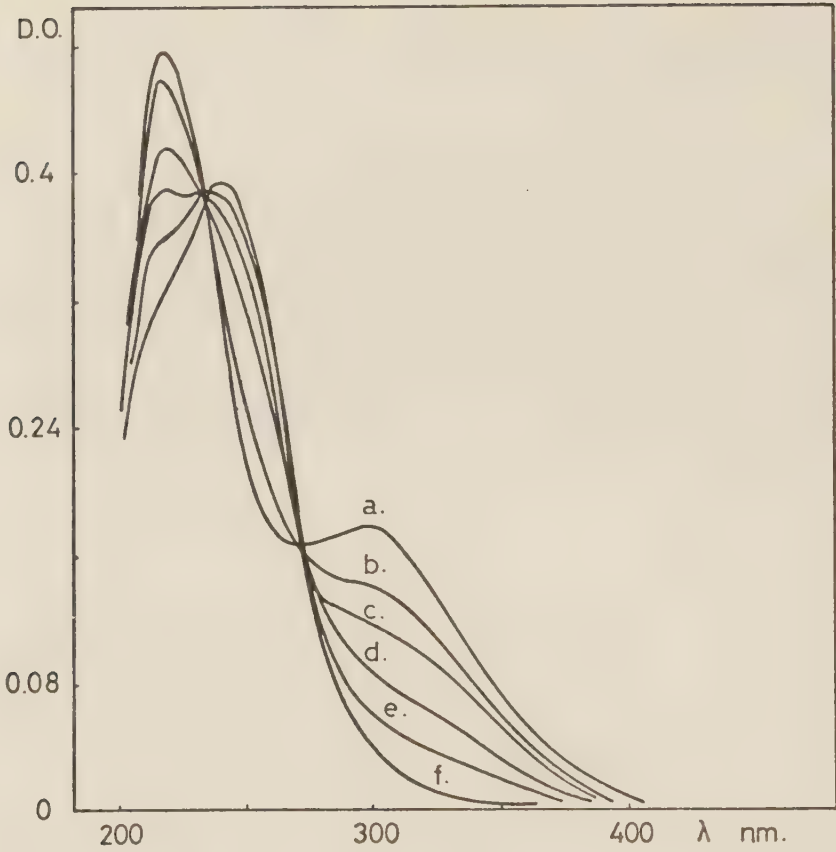


Fig.I-1 Spectres des solutions de Fe(III) ; $Fe' 8.9 \cdot 10^{-4} M$, $I = 0.02$,
pH : a. 3.05 , b. 2.52 , c. 2.19 , d. 2.00 , e. 1.59 , f. 1.30

Dans le domaine de pH , pour lequel le système Fe(III) -hydroxocomplexes est en équilibre, ainsi que pour les concentrations comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} M en Fe' , nous n'avons pas observé de contribution à l'absorption d'une autre espèce et ceci, bien que Knight³⁶ trouve une absorption attribuée au complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ dans ce domaine du spectre entre le pH 2 et 3. En effet, la simulation des spectres que nous avons faite(chapitre I-2.4) ne prouve pas sa présence.

I-2.3 Résultats de la détermination de la constante K_{11}

Une partie des données expérimentales est présentée dans le Tab. I-2 :

Tab. I-2:

$\text{Fe}' = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$I = 0.01$

temp. $23 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$

pH	D. O. (à 300 nm)
2.13	0.145
2.16	0.153
2.21	0.161
2.26	0.174
2.33	0.186
2.40	0.202
2.52	0.229
2.77	0.283
3.33	0.461
3.94	0.523

$\text{Fe}' = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$I = 0.05$

temp. $23 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$

pH	D. O. (à 300 nm)
1.42	0.087
1.46	0.093
1.58	0.107
1.75	0.118
2.03	0.158
2.38	0.224
2.62	0.296
2.80	0.320

$Fe' = 2.0 \cdot 10^{-4} M$

$I = 0.10$

temp. $23 \pm 0.2 \text{ }^{\circ}C$

pH	D.O. (à 300 nm)
1.14	0.034
1.17	0.036
1.20	0.037
1.26	0.038
1.31	0.040
1.45	0.049
1.65	0.064
2.99	0.375
3.55	0.490

$Fe' = 2.0 \cdot 10^{-4} M$

$I = 0.6$

temp. $23 \pm 0.2 \text{ }^{\circ}C$

pH	D.O. (à 300 nm)
0.98	0.036
1.06	0.038
1.18	0.043
1.38	0.061
1.92	0.094
2.22	0.149
2.42	0.185
2.44	0.192
2.76	0.273

$$Fe' = 2.0 \cdot 10^{-4} M$$

$$I = 1.0$$

$$temp. 23 \pm 0.2 ^\circ C$$

pH	D.O. (à 300 nm)
0.87	0.051
0.97	0.052
1.09	0.056
1.31	0.066
1.64	0.092
2.08	0.140
2.28	0.172
2.67	0.272

La constante de stabilité (2') est calculée selon deux méthodes :

a. méthode de Milburn et Vosbourgh³⁷, à partir de (8) et (9):

$$D.O. = \epsilon_0 \cdot c_0 + \epsilon_1 \cdot c_1 \quad (8)$$

$$K_{11} = c_1 \cdot h / c_0 \quad (9)$$

où c_0 est la concentration de $Fe(H_2O)_6^{3+}$ et c_1 de $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$, ϵ_0 et ϵ_1 leurs coefficients d'absorption molaire respectifs, h activité de H_3O^+ mesurée avec une électrode de verre. En supposant que ϵ_0 est approximativement zéro:

$$1 / D.O. = 1 / Fe' \epsilon_1 + h / Fe' \epsilon_1 \cdot K_{11} \quad (10)$$

Nous avons corrigé cette équation, pour l'absorption de $Fe(H_2O)_6^{3+}$ dont le coefficient d'absorption molaire à 300 nm est $25 M^{-1} cm^{-1}$, en faisant une extrapolation proposée par Yatsimirski³⁸.

b. Méthode d'Olson et Simonsen¹⁰: à partir des équations (8) et (9), pour trois h différents (h_1, h_2, h_3), on obtient trois équations du type:

$$h \cdot D.O. / Fe' + K_{11} \cdot D.O. / Fe' = h \cdot \epsilon_0 + K_{11} \cdot \epsilon_1 \quad (11)$$

Ces équations peuvent être résolues en considérant la présence d'un seul complexe, à part "l'aquo ion" de Fe(III).

I-2.4 Discussion

Le Tab. I-3 donne les résultats moyens obtenus par les deux méthodes de calcul utilisées:

Tab. I-3:

force ionique I	- log K ₁₁
0.01	2.47
0.06	2.60
0.10	2.79
0.60	2.96
1.00	3.05

Les valeurs déterminées dans le milieu perchlorate sont sensiblement les mêmes que celles dans le milieu nitrate, où les difficultés expérimentales (l'absorption de NO_3^- à 302.5 nm avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{\text{NO}_3^-} = 8.8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ne permettent pas, dans ce domaine de spectre d'effectuer les mesures, donc la détermination de la constante par la méthode a.

La constante K_{11} déterminée par la méthode b. est indépendante de la longueur d'onde à laquelle on a travaillé, sauf à proximité des points isosbestiques, ce qui s'explique par la grande imprécision des mesures.

Les paramètres spectraux des bandes d'absorption (Tab. I-1) nous ont permis de simuler les spectres et leurs comportements au cours de l'hydrolyse en fonction du pH, de I et de Fe^I . Les résultats montrent qu'il est possible de prévoir le comportement du système dans le domaine où l'équilibre thermodynamique est réellement atteint. Les différences entre les spectres calculés et ceux obtenus expérimentalement ne dépassent pas 2 %, sauf du côté des longueurs d'onde plus longues. L'absence d'équilibre se manifeste, en même temps, par l'impossibilité de simuler les spectres expérimentaux et par les variations continues des observables. Un exemple de la simulation des spectres est donné à la Figure I-2.

I-3 Détermination de la constante de formation du dimère; moment magnétique et structure

I-3.1 Structure du dimère

Depuis Hedström¹³ de nombreux autres auteurs ont considéré que la structure du dimère est di- μ -hydroxodi- Fe(III) , sans que pour autant les preuves directes en aient été données.^{15, 18, 26, 27, 29} En effet, entre quatre structures possibles :

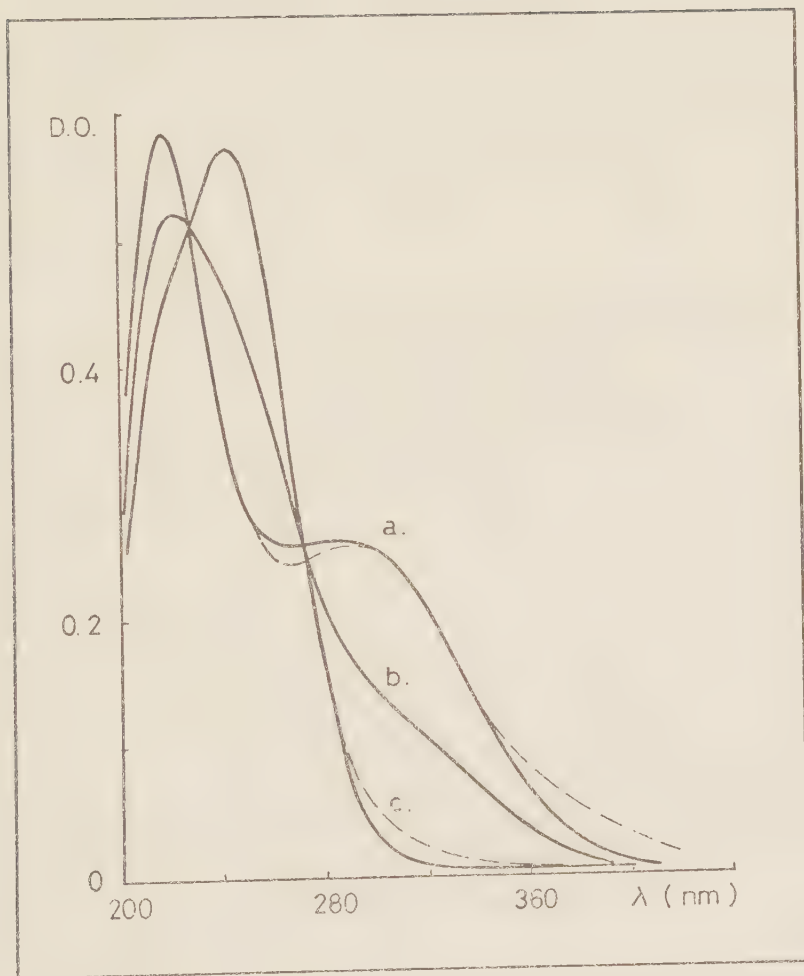


Fig.I-2 Simulation des spectres de Fe(III) ; trait plein - les spectres expérimentaux , trait hachuré-spectres calculés . $\text{Fe}^{\text{I}} 1.35 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $I = 0.2$
a. $\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{\text{I}} = 0.8$, b. $\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{\text{I}} = 0.4$ c. $\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{\text{I}} = 0.01$

- a. $(\text{H}_2\text{O})_4 - \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Fe} - (\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$ di- μ -hydroxodi-Fe(III)
- b. $(\text{H}_2\text{O})_5 - \text{Fe} - \text{O} - \text{Fe} - (\text{H}_2\text{O})_5^{4+}$ μ -oxodi-Fe(III)
- c. $(\text{H}_2\text{O})_5 - \text{Fe} - \text{OH} - \text{Fe} - (\text{H}_2\text{O})_5^{5+}$ μ -hydroxodi-Fe(III)
- d. $(\text{H}_2\text{O})_4 - \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Fe} - (\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ di- μ -oxodi-Fe(III)

les mesures potentiométriques, en milieu perchlorate 3.0 M, excluent à priori les structures c. et d., l'équilibre de dimérisation étant:



Une indication, qui pourrait décider entre les structures a. et b. est l'absence de la bande de vibration d'extension asymétrique Fe-O-Fe à 850 cm^{-1} , caractéristique pour les complexes du type b. Récemment Knudsen¹⁶, utilisant parallèlement les spectroscopies IR, Raman et Mössbauer, montre que la structure b. n'est tout de même pas à exclure.

Nos résultats obtenus par des mesures de la susceptibilité magnétique (chapitre I-3.3) sont plutôt en faveur de la structure qui a été proposée intuitivement, soit a. et dans la suite de ce travail elle sera considérée comme telle. L'existence des ponts oxo (Fe-O-Fe) est possible dans les polymères ayant subi une "déshydratation" au cours du temps.

I-3.2 Détermination de la constante de stabilité β_{22}

La méthode spectrophotométrique utilisée est celle proposée par Mulay et Selwood¹⁵, basée sur l'équation approximée suivante:

$$1 / D.O. = h^2 / \epsilon_{22} \cdot \text{Fe}' \beta_{22} + 4 / \epsilon_{22} \cdot \text{Fe}' \quad (13)$$

obtenue à partir des équations (14) et (4'):

$$D.O. = \epsilon_o c_o + \epsilon_{22} c_{22} \quad (14)$$

où ϵ_{22} et c_{22} sont, respectivement le coefficient d'absorption molaire du dimère et sa concentration. Les autres symboles ont les mêmes définitions déjà mentionnées au chapitre précédent.

L'approximation introduite suppose que ϵ_o soit négligeable à la longueur d'onde d'absorption du dimère ($\lambda_{\text{max.}} = 335 \text{ nm}$) et elle n'est valable que dans le cas où Fe' est inférieur à $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et en utilisant les cuves de 0.02 cm

de longueur , du fait que ϵ_o est $12.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 335 nm. La deuxième approximation qui a permis l'établissement de l'équation (13) est la présence d'un seul complexe , ce qui n'est admissible que pour des concentrations supérieures à 2.10^{-1} M en Fe^I , ce qui a nécessité une correction basée sur le calcul des concentrations du complexe $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$.

Une partie des résultats expérimentaux obtenus est présentée au Tab.I-4 :

Tab. I-4 :

$\text{Fe}^I \ 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $I = 1.0$ temp. $23 \pm 0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$
la cuve de 0.0255 cm de longueur effective

pH	D.O. (à 335 nm)
1.12	0.018
1.31	0.030
1.45	0.040
1.94	0.188
2.10	0.257
2.22	0.343
2.41	0.427
2.57	0.429

Dans un milieu nitrate , la détermination de la constante β_{22} est possible seulement pour les concentrations de NO_3^- inférieures à 1 M à cause de l'absorption à 302.5 nm et avec les cuves de 0.005 à 0.01 cm de longueur. Les résultats obtenus sont les suivants :

Tab. I-5 :

force ionique (perchlorate) I	$-\log \beta_{22}$
1.0	2.67 ± 0.01
3.0	2.55 ± 0.01

I-3.3 Le moment magnétique du dimère

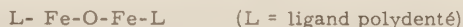
Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été faites d'après deux méthodes : celle de Mulay et Haverbuch³⁹ et celle d'Evans⁴⁰ (voir les annexes II et III). La méthode d'Evans a dû être abandonnée à cause de plusieurs inconvénients.

En comparant les valeurs de la susceptibilité magnétique mesurée , avec les concentrations du dimère , calculées sur la base de la constante β_{22} déterminée par spectrophotométrie (Tab. I-5), nous avons trouvé la susceptibilité magnétique du dimère $\chi_m = 0.00559$ c.g.s. (où χ_m est la susceptibilité magnétique par un atome-gramme). Le moment magnétique effectif peut être calculé à l'aide de :

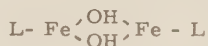
$$\mu_{\text{eff.}} = 2.84 (\chi_m T)^{1/2} \quad (15)$$

(où T est la température en degrés Kelvin), même si l'état fondamental reste $6S_{5/2}$; la diminution du moment magnétique effectif est due à un couplage antiferromagnétique entre deux atomes de Fe(III) adjacents. La valeur de 3.66 M. B. par un atome de fer est semblable à celle mentionnée par Shugar¹⁷ (3.7 M. B.) mais nettement plus élevée que celle déterminée par Mather¹⁸ (3.1 M. B.). Cette valeur du moment magnétique effectif permet de calculer la susceptibilité magnétique des solutions de Fe(III) à condition que l'équilibre soit atteint; l'accord avec les résultats expérimentaux est très bon (Fig. I-3).

Ces résultats confirmeraient une structure probable du type di- μ -hydroxodi-Fe(III); parce que les complexes du type μ -oxodi-Fe(III) :



ont tous le moment magnétique effectif de 1.80 à 1.85 M. B. , avec une constante de couplage antiferromagnétique de $J = -100 \text{ cm}^{-1}$ ⁴¹. La détermination de la valeur exacte de la constante de couplage du dimère $Fe_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ n'est pas possible, parce qu'il n'est pas possible de l'isoler, ses équilibres s'établissant avec des vitesses élevées. La mesure des variations de la susceptibilité magnétique en fonction de la température , dans la solution , ne peut pas donner des résultats valables à cause de la contribution des susceptibilités des autres hydroxocomplexes. Depuis l'année 1970 , plusieurs complexes du type:



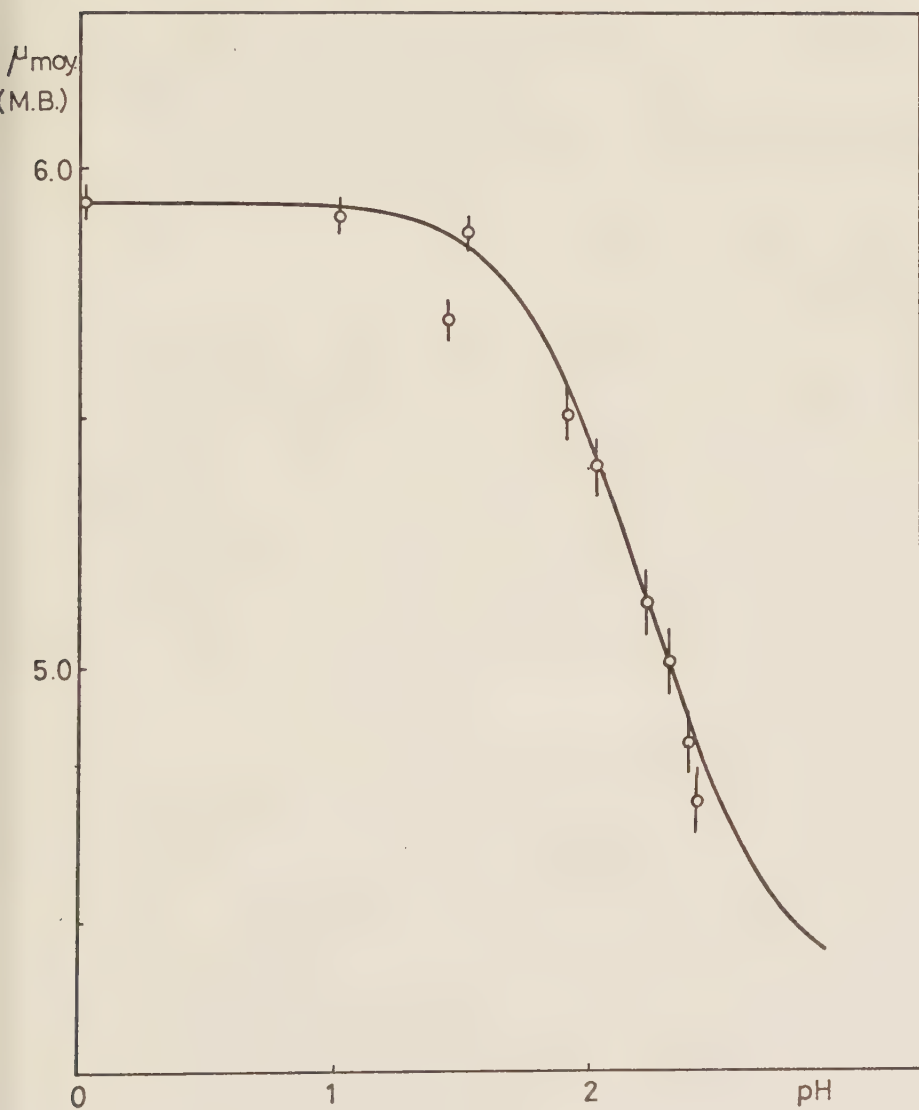


Fig. I-3 Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées du moment magnétique d'une solution de Fe(III) ; $\text{Fe}^{3+} 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $I = 1.0$

ont été préparés (avec 2-picolinate comme ligand L)⁴² ceux-ci ont les propriétés antiferromagnétiques avec une constante de couplage $J = - 8 \text{ cm}^{-1}$, qui varie peu avec les différents ligands L. De ce fait , on peut conclure que le dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, où L est l'eau de coordination , aura la constante J semblable , donc un moment magnétique supérieur à 1.85 M. B. , ce qui correspond assez bien avec nos résultats.

I-4 Etude du complexe $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{10}^{5+}$

I-4.1 Introduction

Ropars²¹ a tenté de mettre en évidence , par une méthode potentiométrique et par la relaxation de ^{17}O en RMN , le complexe $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{10}^{5+}$, en milieu perchlorate 0.1 M et des concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} M en Fe^I . D'après cet auteur , le complexe doit être présent dans une proportion plus élevée que $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ même dans un milieu de faible force ionique ($-\log \beta_{21} = 0.98$; $-\log \beta_{22} = 3.00$ à $I = 0.1$). Comme nos mesures spectrophotométriques ne donnaient aucune indication dans ce sens, nous avons modifié la méthode , pour améliorer la précision des mesures. (Voir annexe IV)

Un programme de calcul des constantes de stabilité , par les itérations succesives de Newton , a été développé pour l'application à une calculatrice du type WANG 600.

I-4.2 Résultats et discussion

Le calcul nous a donné les résultats suivants:

- les valeurs des constantes K_{11} , β_{12} et β_{22} sont comparables à celles obtenues par spectrophotométrie,
- la valeur de β_{21} est systématiquement une valeur négligeable (de l'ordre de 10^{-9}) et négative, ce qui n'est pas surprenant pour deux raisons:
 - a. vu l'importance de la charge de ce complexe (5+) , s'il avait une constante de stabilité deux ordres de grandeur supérieure à la constante β_{22} , il devrait à des forces ioniques supérieures à 1, être pratiquement le seul présent , ce qui n'a pas été observé,
 - b. le moment magnétique qui lui est attribué (5.92 M. B. par un atome de Fe(III)) est le même que celui des complexes mononucléaires en absence du couplage antiferromagnétique, ce qui est peu vraisemblable pour ce type de complexes (voir chapitre I-3.3).

Au cours de notre travail sur le mécanisme de l'hydrolyse , nous n'avons pas tenu compte de ce complexe.

I-5 Formation des paires d'ions Fe(III)-nitrate

I-5.1 Introduction

L'hydrolyse de Fe(III) est étudiée par la plupart des auteurs dans des milieux perchlorate et nitrate, généralement considérés comme non complexants, ou dans le milieu chlorure qui donne avec le Fe(III), une série de chlorocomplexes assez bien connus.

Cependant, Sutton¹¹ avait déjà mentionné l'existence possible de paires d'ions Fe(III)-perchlorate dans les solutions d'acide perchlorique entre 1 et 7 M, qui présentent de faibles variations dans leurs spectres UV. Ces constatations, n'ayant pas été confirmées, n'ont donc jamais été prises en considération. Le milieu perchlorate a alors toujours été considéré comme le milieu le plus favorable pour l'étude de l'hydrolyse. Pourtant, le milieu nitrate a quelques avantages: le sel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ est facile à obtenir avec un degré de pureté "pro analysi" et il est beaucoup moins hygroscopique que $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Toutefois, le milieu nitrate est moins commode pour les études spectrophotométriques, car l'absorption des ions NO_3^- dans l'UV est gênante. En principe, l'hydrolyse en milieu nitrate est considérée comme identique à celle en milieu perchlorate.

Le travail de Knight et Sylva³¹ a montré que la vitesse de l'hydrolyse est plus lente dans le milieu nitrate que dans le milieu perchlorate et que les produits finals de l'hydrolyse sont différents: goethite - dans le milieu nitrate et lepidocrocite ou goethite - dans le milieu perchlorate, pour des rapports OH^-/Fe' (rapport de la concentration totale de la base ajoutée et de la concentration du Fe(III) total) plus petits et plus grands que 0.7, respectivement.

Même si, dans les polymères isolés, le nitrate n'est pas coordonné au Fe(III)³⁰ et qu'il peut être facilement éliminé, nous considérons que les différences observées, par rapport à l'hydrolyse dans le milieu perchlorate, peuvent être, dans une certaine mesure, attribuées à une plus grande habilité des ions NO_3^- (planaire) à faire des paires d'ions avec le Fe(III), que ne le peut ClO_4^- (tétraédrique). Néanmoins, les différences dans la valeur des constantes de stabilité des hydroxocomplexes déterminées dans ces deux milieux sont faibles. Il faut remarquer que les paires d'ions peuvent influencer, dans une plus grande mesure, les constantes de vitesse de dissociation des hydroxocomplexes, très chargés, et par conséquent la précipitation. Ce sujet sera discuté dans le chapitre II-5.

I-5.2 Partie expérimentale et résultats

La méthode spectrophotométrique que nous avons choisie a posé plusieurs problèmes: l'absorption importante de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ à 242 nm, de $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ à 296 nm (en milieu 10^{-1}M en acide) et de NO_3^- à 302.5 nm.

Nous avons effectué des mesures en milieu de force ionique $I = 2.0$ en procédant à des variations continues avec HNO_3 2.0 M et HClO_4 2.0 M. Afin d'éliminer les moindres contributions de $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ à l'absorption (du fait que les pK_a de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique sont légèrement différents) nous nous sommes placés à la longueur d'onde correspondante au point isosbestique, soit à 273 nm. Nous avons utilisé les solutions de référence soigneusement préparées (HClO_4 et HNO_3), pour compenser l'absorption de NO_3^- . Une partie des résultats expérimentaux est donnée dans le Tab. I-6:

Tab. I-6:

Fe' $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $I = 2.0$ temp. $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$

cuve de 0.0128 cm de longueur

HNO_3 M	HClO_4 M	D. O. ref.	D. O.
0.182	1.818	0.049	0.414
0.545	1.455	0.066	0.447
0.909	1.091	0.081	0.460
1.455	0.545	0.106	0.486
1.636	0.364	0.111	0.499

Fe' $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $I = 2.0$ temp. $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$

cuve de 0.0139 cm de longueur

HNO_3 M	HClO_4 M	D. O. ref.	D. O.
0.182	1.818	0.044	0.387
0.545	1.455	0.060	0.413
0.909	1.091	0.081	0.435
1.455	0.545	0.102	0.465
1.636	0.364	0.113	0.477

Les résultats obtenus ont été traités par la méthode simplifiée de Yatsimirski³⁸. Il est évident qu'une constante : $K = 0.81 \pm 0.05 \text{ M}^{-1}$ indique simplement la différence de la stabilité des paires d'ions de Fe(III) avec , respectivement les ions NO_3^- et ClO_4^- . Cette constante est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Ibers⁴³ et Sykes⁴⁴, par une méthode indirecte.

I -6 Conclusions

D'après les résultats que nous avons obtenus on peut conclure que les équilibres Fe(III)-hydroxocomplexes , en milieu non ou faiblement complexant (perchlorate ou nitrate) et pour des domaines de concentrations en Fe' jusqu'au 10^{-2} M , peuvent être exprimés avec succès par les constantes que nous avons étudiées et ceci à condition que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Une présentation graphique des équilibres caractéristiques , est donnée sur les Figures I-4 et I-5.

Cette partie du travail doit nous permettre une meilleure compréhension du mécanisme de passage de Fe(III) , sous forme de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, à des polymères et la formation de la phase solide. Les constantes de stabilité déterminées, vont donc être utilisées pour les calculs du modèle du processus de l'hydrolyse.

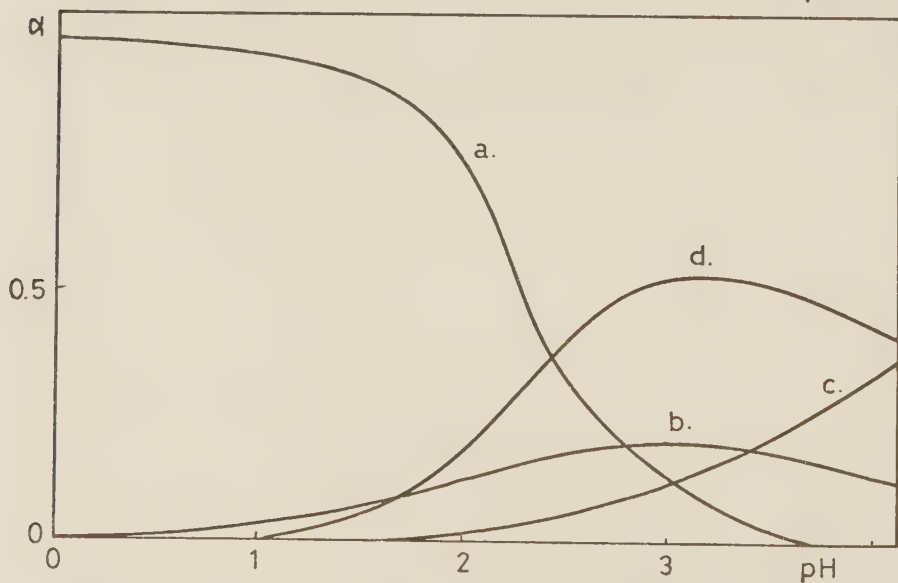
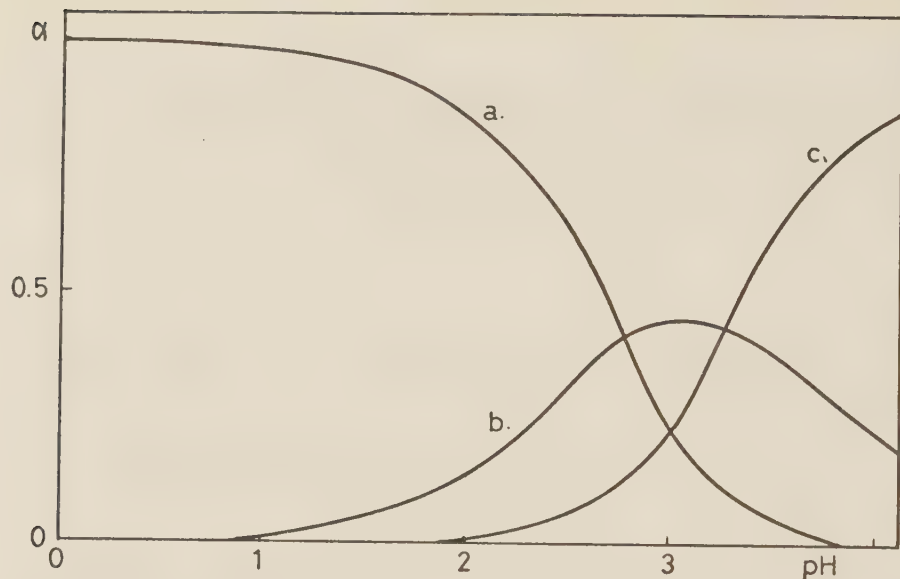


Fig. I-4 a Distribution des espèces de Fe(III) en équilibre, α étant défini comme le rapport de la concentration d'une espèce et du Fe' ; a. Fe^{3+} b. FeOH^{2+} c. Fe(OH)_2^+ d. $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $I = 0.1$, $\text{Fe}' 10^{-4} \text{M}$
 Fig. I-4 b idem, $\text{Fe}' 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$

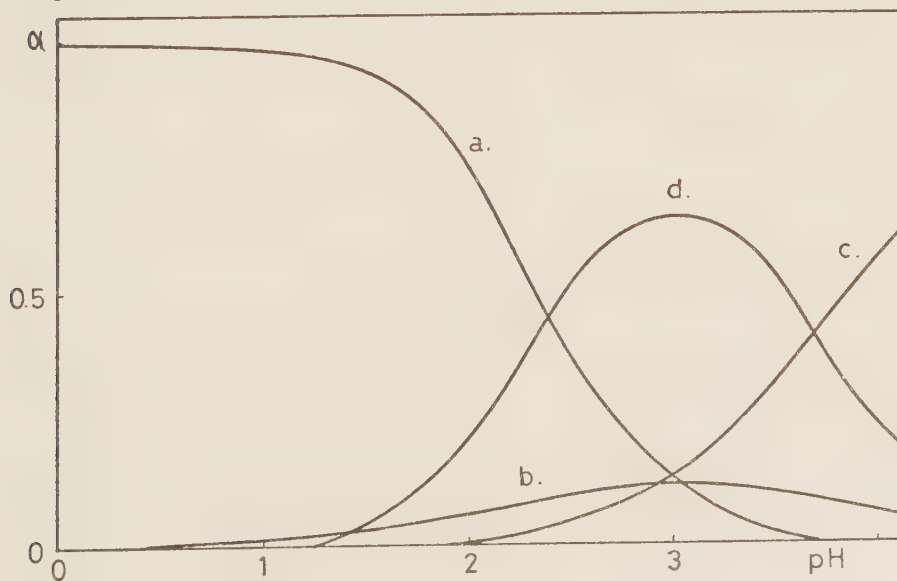
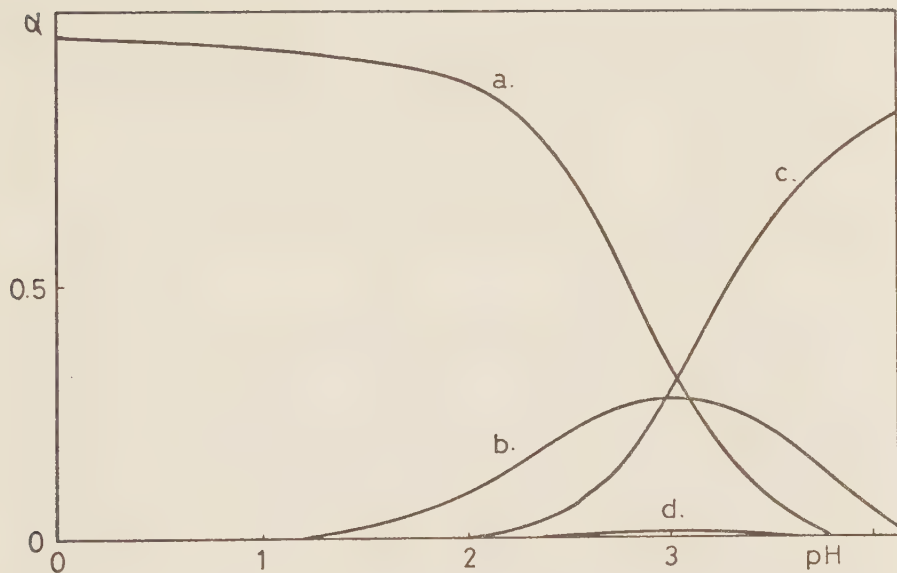


Fig. I-5 a Distribution des espèces de Fe(III) en équilibre, α étant défini comme le rapport de la concentration d'une espèce et de Fe' ; a. Fe^{3+} b. FeOH^{2+} c. Fe(OH)_2^+ d. $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $I = 1.0$, $\text{Fe}' = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Fig. I-5 b idem, $\text{Fe}' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

II - ETUDE DE L'HYDROLYSE DU Fe(III) EN L'ABSENCE D'UN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

II-1 Introduction

Au cours de ces derniers cinquante ans , plusieurs auteurs ont étudié l'hydrolyse de Fe(III) en absence d'un équilibre, ceci d'une manière descriptive^{3, 4, 7, 8, 45}. Les études du mécanisme proprement dit sont , par contre, peu nombreuses^{31, 32, 33}.

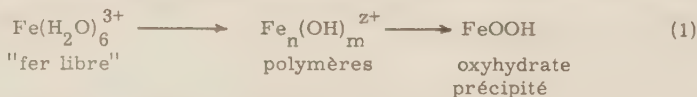
Nous nous sommes intéressés à ce problème à cause d'une part , son intérêt intrinsèque, qui est certainement aussi grand que la connaissance des hydroxocomplexes dans les milieux en équilibre , et d'autre part , son intérêt pratique. Par exemple, les résultats de l'étude du mécanisme de l'hydrolyse devront nous permettre une meilleure compréhension du problème de formation des complexes de Fe(III) dans les eaux naturelles (milieu dans lesquels Fe(III) se trouve soit sous forme d'oxyhydrates, soit sous forme de complexes organiques). Un autre problème est l'étude du rôle des hydroxocomplexes de Fe(III) dans la formation des sédiments.

Dans le but d'établir un modèle du mécanisme de la formation des polymères et des oxyhydrates comme les produits finals , nous avons suivi plusieurs paramètres au cours de l'hydrolyse, dans un milieu ne contenant que le sel de Fe(III) , un électrolyte de base et une base. L'étape suivante a été un calcul du modèle de l'hydrolyse , puis une application de ce modèle à l'étude de la complexation de Fe(III) avec un ligand contenu dans les eaux naturelles.

II-2 Modèle du mécanisme de l'hydrolyse de Fe(III)

La comparaison entre les changements du coefficient de sédimentation et du pourcentage de Fe(III) précipité, au cours du temps (Fig. II-1)indique que la formation des polymères et la précipitation ne sont pas le même phénomène.

Le temps d'apparition du précipité (apparition d'un effet Tyndall)dans les solutions diluées, peut être plus court que dans les solutions concentrées, ce qui indique que le mécanisme de l'hydrolyse peut ne pas être unidirectionnel :



comme l'ont remarqué Knight et Sylva³¹, qui proposent le mécanisme suivant:

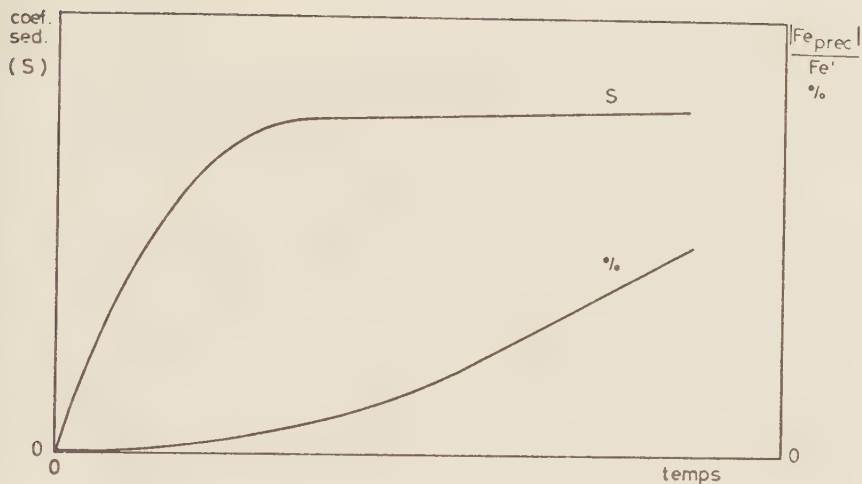


Fig. II-1 Variations du coefficient de sédimentation S et du pourcentage de Fe' précipité (séparé par l'ultrafiltration) en fonction du temps d'hydrolyse²⁸ ; Fe' 0.2 M , $I = 1.0$, OH^-/Fe' 2.5

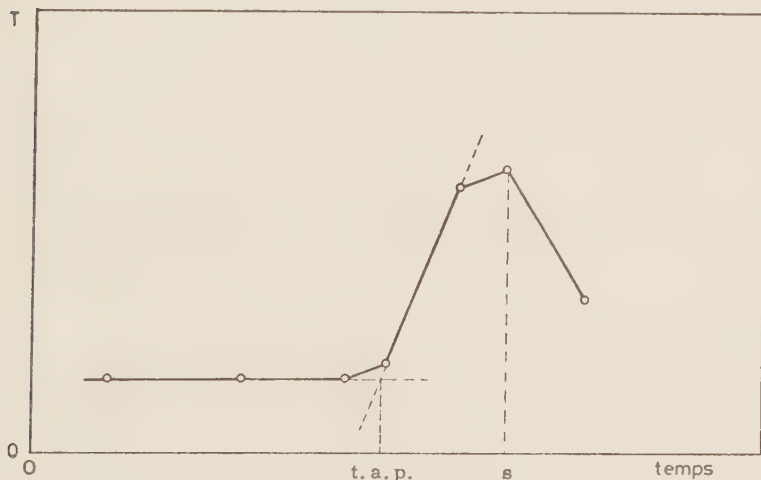
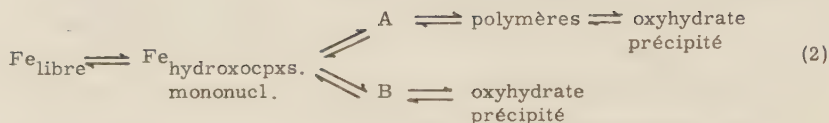


Fig. II-2 Variations de la turbidité au cours de l'hydrolyse , Fe' $3 \cdot 10^{-2} M$, $I = 1.0$, OH^-/Fe' 0.5 , t.a.p - temps d'apparition du précipité , s- séparation des deux phases.



Sur ce schéma, toute réaction allant de gauche à droite est accompagnée de la libération d'un ou plusieurs protons. A est le dimère, précurseur des polymères ; B représente un hydroxocomplexe mononucléaire hypothétique introduit par la nécessité d'expliquer la formation des cristaux d'oxyhydrates à partir des polymères initialement formés et qui ont un poids moléculaire élevé et une structure désordonnée. Donc, dans certaines conditions, la formation des oxyhydrates est précédée par la dissociation des polymères et c'est la vitesse de cette réaction qui contrôle la vitesse de formation du précipité.

Pour aborder l'étude expérimentale de ce mécanisme il est nécessaire de contrôler plusieurs paramètres :

- fer total, force ionique, le rapport des concentrations de la base ajoutée et du fer total (OH^-/Fe') qui sont initialement imposées;
- fer libre, qui peut être suivi par des mesures potentiométriques; (voir annexe IV);
- le dimère ($\mu_{\text{eff.}} = 3.66 \text{ M.B. / Fe atome}$) et les polymères ($\mu_{\text{eff.}} = 3.1-3.2 \text{ M.B. / Fe atome}$) peuvent être différenciés des hydroxocomplexes mononucléaires et du fer libre ($\mu_{\text{eff.}} = 5.92 \text{ M.B. / Fe atome}$) par les mesures de la susceptibilité magnétique;
- les protons libérés peuvent être suivis par la pH-métrie ;
- la charge globale moyenne peut être estimée par des mesures de la mobilité électrophorétique et des paramètres de coagulation (concentration critique de coagulation);
- la proportion du fer qui n'a pas été polymérisé peut être déterminée par une complexation sélective suivie d'un dosage spectrophotométrique UV-visible ;
- le temps d'apparition du précipité (effet Tyndall) pourrait être une observable qui permettrait de comparer la stabilité des différentes solutions, vis-à-vis de la précipitation.

Dans ce travail , le modèle de Knight et Sylva sera la base sur laquelle nous allons discuter le phénomène de l'hydrolyse lente (mais pas le cas où en présence d'un excès de la base , l'hydrolyse est contrôlée par la vitesse de diffusion) et à partir duquel nous essayerons de développer le mécanisme.

Les points suivants demandent une vérification expérimentale:

- que la stabilité exceptionnelle des solutions concentrées est due à la présence des polymères;
- que la précipitation est contrôlée par la dissociation des polymères;
- de quel manière la morphologie du précipité dépend des conditions expérimentales;
- quel est le mécanisme des changements structuraux des polymères au cours de la maturation ("ageing").

II-3 Partie expérimentale

II-3.1 Mesures du pH

Pour cette étude, comme pour les suivantes , les solutions de Fe(III) ont été préparées par le procédé décrit dans l'annexe V.

Les mesures du pH ont été effectuées dans les récipients en polyéthylène, dans lesquels les solutions ont été gardées tout au long de l'expérience. Le laboratoire était thermostatisé à 23 ± 0.5 °C et dépoussiéré , de sorte que la thermostatisation supplémentaire n'était pas nécessaire .

Le système de mesure est constitué d'un potentiomètre digital , Philips PW 9408 et d'une électrode de pH combinée, Metrohm EA 125 , calibrée au moyen de solutions tampon standard Merck. La précision était de ± 0.01 unité de pH.

II-3.2 Mesures de la susceptibilité magnétique

Les variations de la susceptibilité magnétique ont été suivies par la méthode de Frei et Bernstein⁴⁶ et Mulay et Haverbuch³⁹ (voir annexe II). En appliquant la formule (15) du chapitre I-3.3 nous avons calculé le moment magnétique moyen (en tenant compte de la contribution diamagnétique de toutes les espèces), avec une précision de ± 0.04 M. B. /Fe atom.

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin-Elmer PE R-12 RMN spectrophotomètre qui a été calibré avec des solutions de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ de concentrations variant entre 0.02 et 0.5 M.

II-3.3 Mesures de la mobilité électrophorétique

Les essais de mesure de la mobilité électrophorétique des "hydrosols de Fe(III)"

par la méthode de la limite mobile (moving boundary), dans le dispositif semblable à celui utilisé pour la détermination du nombre de transport des ions, ont montré les difficultés du choix de l'électrolyte de base et de l'interprétation des résultats obtenus avec un système à tension constante^{47, 48, 49}.

Nous avons alors choisi la technique d'isotachophorèse, à courant constant en utilisant un appareil LKB 2120 qui, à notre connaissance, est le seul commercialisé actuellement et qui permet des études quantitatives, grâce aux détecteurs optiques (UV-visible) et thermiques (mesure par thermocouple, directement ou par intégration).

Le premier électrolyte ("leading") est constitué de HNO_3 0.01 M et le final ("terminating") est constitué d'acétate de tétrabutylammonium 0.01 M. La température était de 18 °C et le courant de 125 μA ; la tension variait entre 50 V et 20 KV. Les capillaires de Teflon avaient 22 et 60 cm de longueur. La détection optique se faisait à 252 nm à cause de la forte absorption des hydroxocomplexes à cette longueur d'onde.

Les détails de la théorie de l'isotachophorèse et de la construction de l'appareillage, sont donnés dans l'annexe VI.

II-3.4 Changement de turbidité et mesures de temps d'apparition du précipité

L'étude du changement de la turbidité a été effectuée récemment par une³¹ estimation visuelle de l'effet Tyndall. Pour supprimer le facteur subjectif nous avons mis au point la méthode suivante:

nous avons modifié le spectrophotomètre Metrohm E 1009 afin de pouvoir effectuer les mesures néphélométriques (à 90° du faisceau incident). La longueur d'onde choisie a été de 650 nm à l'aide d'un filtre, domaine où l'absorption par des hydroxocomplexes est faible. En tant qu'étalon, nous avons préparé une solution aqueuse de la silice colloïdale Ludox HS 30 (Du Pont) à 5 % à l'aide de laquelle nous avons arbitrairement calibré l'échelle de l'appareil, avant chaque mesure. Le temps d'apparition du précipité a été trouvé à partir de l'intersection de l'asymptote de la courbe : turbidité = f (temps), avec l'axe des abscisses (voir Fig. II-2). La séparation des deux phases (précipité et solution surnageante) apparaît quelque temps après et généralement ces deux phénomènes ne coïncident pas.

Nous avons calculé le diamètre minimum des particules observables: avec

notre dispositif de mesure et les concentrations utilisées , il se situe au dessus de 250 Å, ce qui est approximativement quatre fois plus grand que le diamètre des polymères typiques²⁸.

Les solutions ont été conservées dans des cuves en polystyrol scellées qui servaient en même temps de cuves de mesure.

La température a été fixée à 23 ± 0.2 °C.

II-3.5 Détermination de la proportion de Fe' sous forme de polymères

Au cours de l'hydrolyse de Fe(III) une proportion croissante de Fe' devient inerte et ne peut être complexée avec des ligands qui normalement forment avec le fer libre ,des complexes relativement stables.

La fonction qui décrit la proportion de Fe' inerte (polymérisé) , ainsi que son inverse : labile (non polymérisé) peuvent donner des renseignements sur le degré d'hydrolyse.

Nous avons procédé à plusieurs essais soit: prélèvements des solutions hydrolysées , de 10 à 50 µl qui ont été mélangés rapidement avec 3.0 ml d'une solution d'acide 5-sulphosalicylique (HASS) 0.4 M au pH 1.5. Dans les dix secondes qui suivent on a mesuré l'absorption à 530 nm du complexe formé $FeASS^{2+}$ (appareil : Beckman DB-G thermostatisé à 23 ± 0.2 °C).

II-3.6 Mesures de la concentration critique de coagulation

Avec les prélèvements succesifs de solutions hydrolysées de Fe(III), nous avons effectué les coagulations in situ du sol $(AgBr)Br^-$, dans le but d'estimer la concentration minimum nécessaire pour que la coagulation ait lieu (concentration critique de coagulation - CCC) et ainsi la charge moyenne des hydroxocomplexes.

Pour cette étude , nous avons modifié la technique du "Jarr test" en développant un dispositif spécialement conçu pour des mesures de cinétique de coagulation (voir annexe VII)

Selon la vitesse de coagulation , nous avons effectué des prélèvements entre 5.0 et 100 µl , afin de maintenir cette vitesse dans les limites de précision maximale et où elle varie exponentiellement avec les concentrations en Fe' (dans un intervalle d'au moins 1 à 50).

Les résultats de la détermination de la CCC pour K^+ , Ca^{2+} et La^{3+} ont été conformes à la théorie de Shultze-Hardy⁵⁰.

La précision est de quelques % pour un domaine de concentrations compris entre 10^{-3} et 10^{-6} M du coagulant.

II-4 Résultats et discussion

Dans tout le domaine des conditions expérimentales qui nous a été imposé par les limitations des méthodes utilisées (Fe^{3+} 10^{-2} M à $6 \cdot 10^{-2}$, I 0.06 à 1.0 et OH^-/Fe^{3+} 0 - 3) les solutions de nitrate de Fe(III) sont instables par rapport à la précipitation. Le caractère acide de $Fe(H_2O)_6^{3+}$ (pK_{11} est environ de 2) se manifeste par une importante baisse du pH dès que commence la dissolution d'un sel de Fe(III). Ceci montre bien que même en l'absence de la base ($OH^-/Fe^{3+} = 0$) , il se produit une importante hydrolyse.

II-4.1 Hydrolyse des solutions d'un rapport $OH^-/Fe^{3+} = 0$

Les pH de ces solutions sont reproductibles à ± 0.02 unités près , ce qui prouve qu'il est possible de préparer des solutions caractérisées par un degré d'hydrolyse reproductible. Sur la Fig. II-3 sont représentés les résultats* de plusieurs mesures du pH de solutions , pour lesquelles le rapport $OH^-/Fe^{3+} = 0$, en fonction du temps.

Dans les conditions initiales de l'hydrolyse (moins de cinq minutes après la préparation de la solution) , on remarque que le pH est entre 1.8 et 2.4 , suivant les conditions , et qu'il ne varie plus durant plusieurs jours de suite. Sur la base de ces mesures et des coefficients d'activité donnés par la littérature⁵¹ , on peut calculer le "nombre de formation" moyen:

$$\bar{n} = H^+ / Fe^{3+} \quad (3)$$

où H^+ est la concentration de H_3O^+ , dont l'activité a été mesurée avec une électrode de pH.

Si l'on part de l'hypothèse que toutes les variations de la susceptibilité magnétique sont dues aux variations des proportions du fer libre et des hydroxo-complexes mononucléaires ($\mu_{eff.} = 5.92$ M. B. / Fe atom) d'une part, et de dimère ($\mu_{eff.} = 3.66$ M. B. / Fe atom) et des polymères ($\mu_{eff.} = 3.1-3.2$ M. B.) d'autre part , il serait possible de déterminer le rapport de leurs concentrations respectives; en effet :

- le fait que les solutions sont fortement paramagnétiques, permet d'éliminer

* Pour des raisons de facilité de présentation, nous avons souvent utilisé l'échelle logarithmique pour la fonction -temps. Il est , cependant, évident que la discussion et les calculs cinétiques ont été faits sur la base des diagrammes ayant une échelle appropriée.

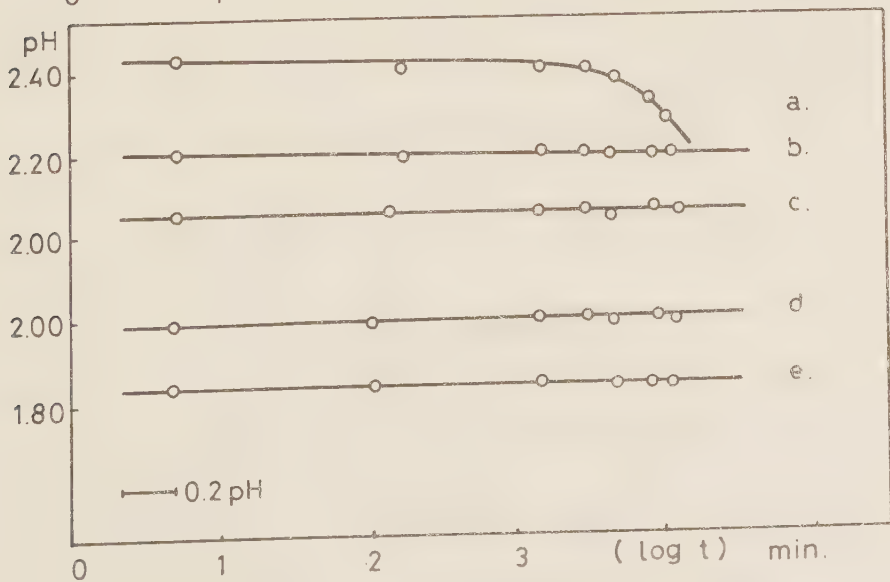
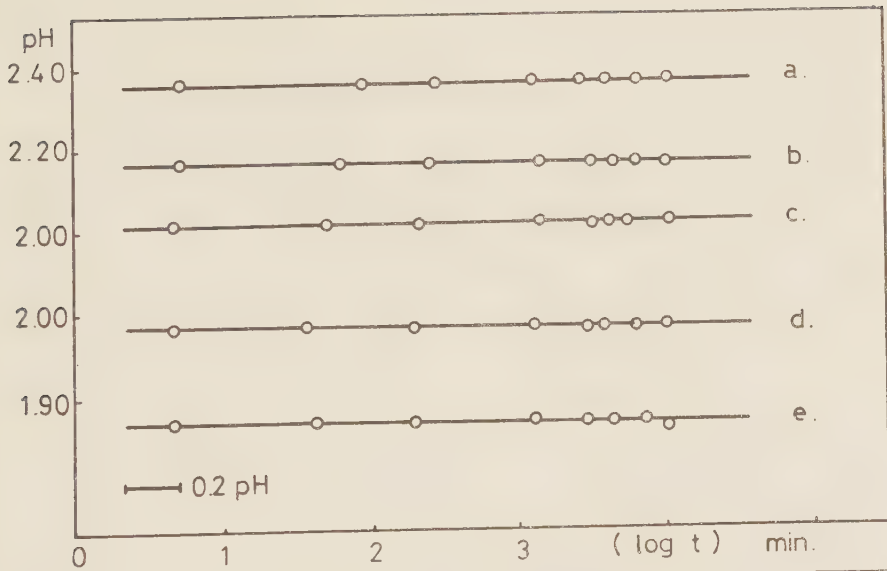


Fig. II-3 a Variations du pH au cours de l'hydrolyse. Le pH sur l'ordonnée correspond un à un à chacune des courbes ; $I = \text{variable}$, $OH^{-}/Fe^{+} = 0$
a. $Fe^{+} 1 \cdot 10^{-2} M$, b. $Fe^{+} 2 \cdot 10^{-2} M$, c. $Fe^{+} 3 \cdot 10^{-2} M$, d. $Fe^{+} 4 \cdot 10^{-2} M$, e. $Fe^{+} 6 \cdot 10^{-2} M$

Fig. II-3 b idem, $I = 1.0$

la contribution du diamagnétisme , qui varie au cours de la polymérisation, -on peut admettre que tous les polymères d'un degré de polymérisation relativement élevé , ont le même moment magnétique effectif , du fait que le couplage antiferromagnétique n'est important qu' entre deux atomes adjacents.

Les résultats des mesures du moment magnétique moyen , corrigés pour la contribution du diamagnétisme de l'eau , de l'électrolyte de base et de la base , sont présentés sur la Figure II-4.

La somme des concentrations des complexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, par rapport à la concentration du fer total Fe^+ , est :

$$\% \text{ Fe}_{\text{libre}, 11, 12} = \frac{\mu_{\text{moy.}} - 3.66}{2.26} \cdot 100 \quad (4)$$

du fait que , pour le rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}^+ = 0$ il n'est pas nécessaire de tenir compte de la contribution à la susceptibilité magnétique des polymères supérieurs au dimère.

Les mesures préliminaires de la cinétique de formation des complexes de $\text{Fe}(\text{III})$ avec l'acide 5-sulphosalicylique , nous ont amené à diviser les hydroxocomplexes en quatre grands groupes , en fonction de l'inertie croissante envers leur complexation , soit:

- I - les hydroxocomplexes mononucléaires $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$;
l'eau coordonnée est omise)
- II - l'hexaaquoion de $\text{Fe}(\text{III})$,
- III - le dimère et les isopolycomplexes du même type , d'un degré de polymérisation (DP) peu élevé (une dizaine d'atomes de $\text{Fe}(\text{III})$), qui sont relativement réactifs
- IV - les polymères d'un DP élevé(jusqu' à un millier d'atomes de $\text{Fe}(\text{III})$), et dont la réactivité baisse avec le temps (maturation)

La formation du complexe FeASS^{2+} à partir des trois premiers groupes est rapide (p.ex. dans $\text{HASS } 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $\text{Fe}^+ 10^{-5} \text{ M}$, la réaction est complète en moins d'une seconde). Par contre, le polymère isolé sur Sephadex G-25 selon la méthode proposée par Spiro²⁸ , réagit beaucoup plus lentement : la réaction n'est complète qu' après 10 minutes , au minimum . Pour cette raison , une mesure rapide de la concentration du complexe formé FeASS^{2+} donne la somme des concentrations des hydroxocomplexes du type I, II et III .

Suivant la même division en quatre groupes , l'équation (4) donne la somme

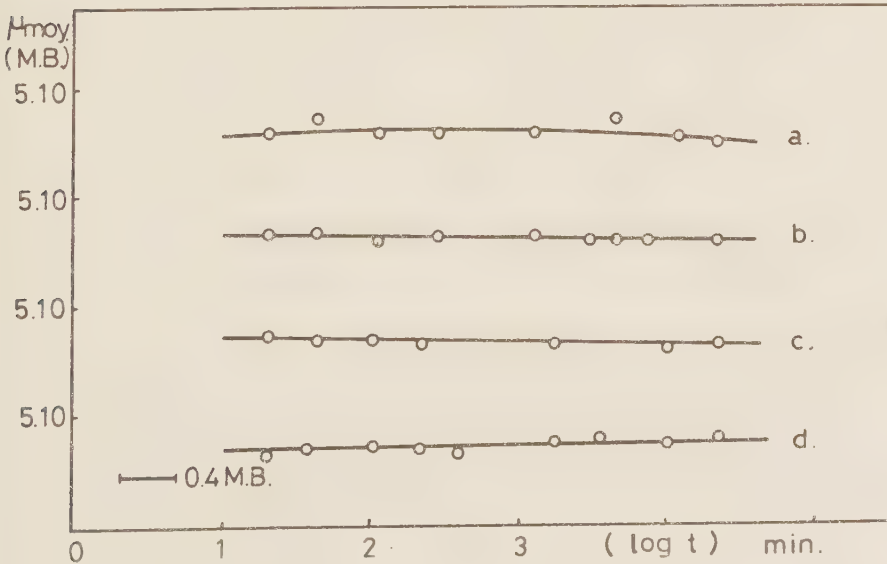
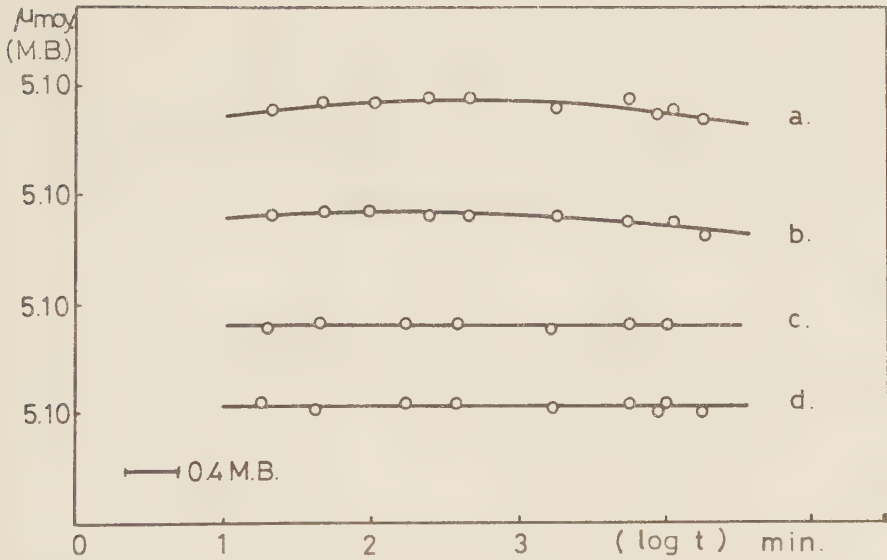


Fig. II-4 a Variations du moment magnétique moyen au cours de l'hydrolyse. Les valeurs de μ à l'ordonnée correspondent une à une à chacune des courbes. $I = \text{variable}$, $\text{OH}^-/\text{Fe} = 0$, a. $\text{Fe} = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, b. $3 \cdot 10^{-2} \text{M}$, c. $4 \cdot 10^{-2} \text{M}$, d. $6 \cdot 10^{-2} \text{M}$
 Fig. II-4 b idem, $I = 1.0$

des pourcentages des hydroxocomplexes III et IV.

Une estimation de la composition des solutions de Fe(III), pour $\text{OH}^-/\text{Fe}'=0$ et dans les conditions initiales (c'est à dire dans, au maximum cinq minutes après la préparation) où les changements structuraux des polymères, n'ont pas encore eu lieu, a donné les résultats suivants:

Tab. II-1

I = variable						
Fe'	pH	$\mu_{\text{moy.}}$	$\bar{n}$	% I+II	% III	% IV
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	2.35	-	0.558	-	-	0
$2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	2.15	4.90	0.453	55	45	0
$3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	2.03	4.91	0.412	55	45	0
$4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	1.95	4.91	0.376	55	45	0
$6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	1.81	5.12	0.352	65	35	0

I = 1.0						
Fe'	pH	$\mu_{\text{moy.}}$	$\bar{n}$	% I+II	% III	% IV
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	2.42	-	0.525	-	-	0
$2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	2.18	4.75	0.466	48	52	0
$3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	2.06	4.80	0.400	50	50	0
$4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	1.96	4.85	0.378	53	47	0
$6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	1.84	4.86	0.332	53	47	0

On peut conclure, de ces résultats deux choses :

- le nombre de formation $\bar{n}$ décroît au fur et à mesure que Fe' augmente,
- la proportion des hydroxocomplexes du type III est supérieure à la force ionique 1.0 qu'à la force ionique "variable" (la force ionique des solutions sans électrolyte de base n'est contrôlée que par les hydroxocomplexes et elle varie, pour cette raison, au cours de l'hydrolyse).

Les résultats semblables peuvent être obtenus par des calculs théoriques à l'aide des constantes de stabilité des complexes, même si, dans les solutions avec $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0$, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Les pH calculés ainsi, sont à 0.04 unité près de ceux présentés sur la Fig. II-3.

Les essais d'isotachophorèse des solutions du Tab. II-1, donnent tous le même résultat (Fig. II-5), à la seule différence que le signal est proportionnellement plus long au fur et à mesure que Fe' augmente. La forme du signal

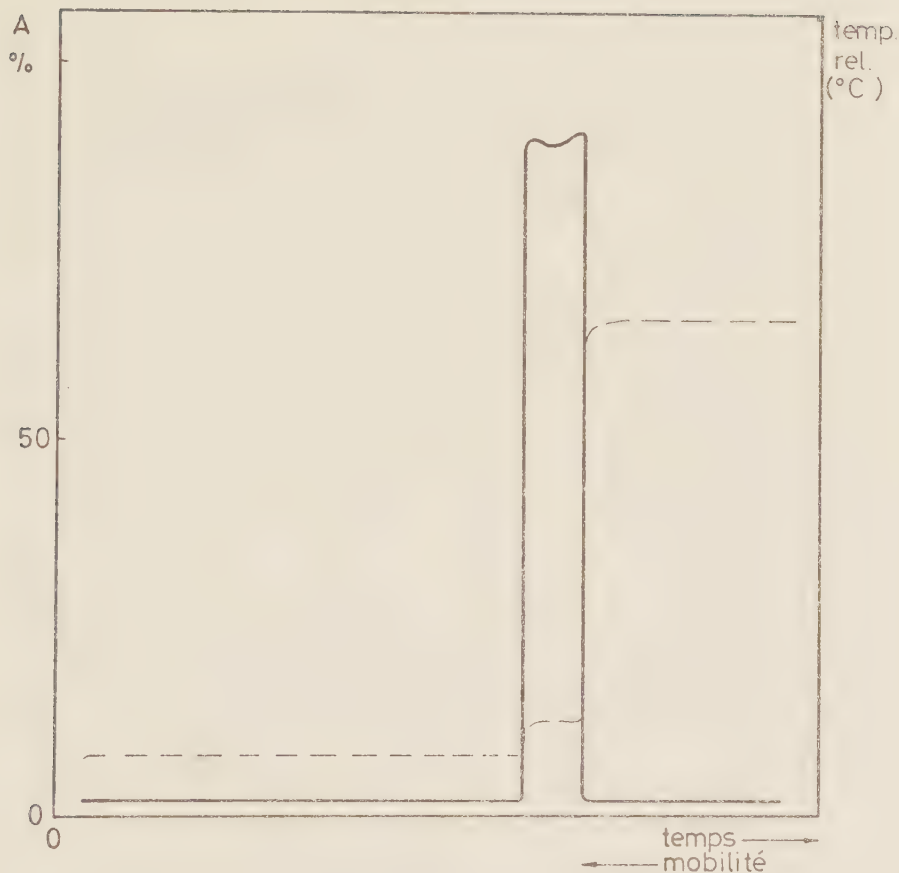


Fig. II-5 Résultat de l'isotachophorèse des solutions de Fe(III) , pour un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}^3+ = 0$, dans les conditions initiales de l'hydrolyse. Le signal en trait plein est l'absorption mesurée à 252 nm. Le signal en trait hachuré est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la mobilité effective de l'espèce.

montre qu'il y a un échange rapide entre les espèces en présence et que la mobilité effective est proche de celle d'ion $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Les mêmes solutions utilisées comme coagulant de colloïde $(\text{AgBr})\text{Br}^-$, donnent des valeurs pour le pCCC ($-\log \text{CCC}$) entre 4.5 , pour $\text{Fe}' 10^{-2}\text{M}$, jusqu'à 5.5 pour $\text{Fe}' 6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (Fig. II-6). Les solutions de nitrate de La(III), dans les mêmes conditions , donnent pCCC de 5.03 ± 0.02 , ce qui montre que la charge moyenne pondérée (cf. annexe VII) est inférieure à 3+ , pour des solutions en dessous de $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en Fe' et que dans les solutions plus concentrées existent les hydroxocomplexes de charge 3+ et 4+. On remarque que la comparaison est effectuée par rapport à La(III) aquo ion et non par rapport à Fe(III) aquo ion ; c'est une conséquence du fait que même dans les solutions très acides de Fe(III) une partie de celui-ci est présente sous forme d' hydroxocomplexes , tandis que La(III) n'est pas hydrolysable dans les mêmes conditions.

Les conclusions des mesures de la susceptibilité magnétique (Tab. II-1) sont confirmées par les résultats de la détermination du CCC : le milieu de force ionique élevé ($I = 1.0$) contient 5 - 10 % de plus d'isopolycomplexes du type III , que le milieu de force ionique faible , d'où les valeurs de pCCC supérieures de 25 % dans le premier cas (le dimère ayant une charge de 4+ est un coagulant plus efficace que les hydroxocomplexes mononucléaires. La loi de Shultze-Hardy prévoit que le CCC est une fonction $1/z^6$ de la charge z , ce qui permet de calculer la charge moyenne pondérée des hydroxocomplexes.

Aucune des solutions, pour $\text{OH}^-/\text{Fe}'=0$, dans les conditions initiales de l'hydrolyse, ne montre le phénomène de la restabilisation des colloïdes de $(\text{AgBr})\text{Br}^-$, par une inversion des charges. Il en va de même pour les solutions obtenues par dissolution de la goëthite , en milieu acide nitrique; en effet , la dissociation se fait probablement par des petites fractions mononucléaires (les mêmes que ceux dans le milieu où $\text{OH}^-/\text{Fe}'=0$) qui, compte tenu de leur charge et de leur taille, ne peuvent pas s'adsorber sélectivement.

La stabilité de ces solutions , par rapport à la précipitation est indépendante de la force ionique (Tab. II-2), mais dépendante du Fe' :

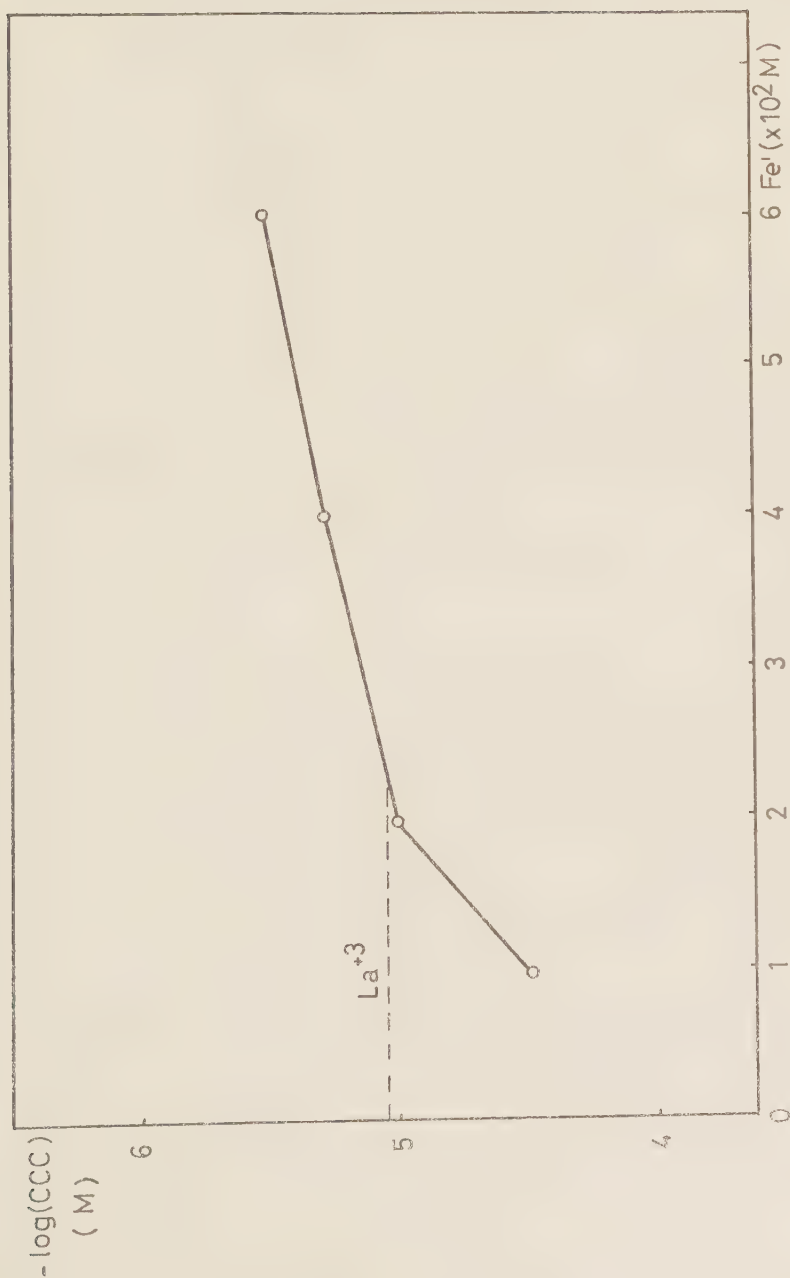


Fig II-6 Variation de la concentration critique de coagulation en fonction de Fe' ; $I = \text{variable}$,

$$\frac{\text{OH}'}{\text{Fe}'} = 0$$

Tab. II-2

$\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0$

I = variable		I = 1.0	
Fe'	t. a. p. (min)	Fe'	t. a. p (min)
$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$	26900	$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$	18620
$2 \cdot 10^{-2} \text{M}$	100000	$2 \cdot 10^{-2} \text{M}$	288400
$3 \cdot 10^{-2} \text{M}$	562000	$3 \cdot 10^{-2} \text{M}$	562000
$4 \cdot 10^{-2} \text{M}$	>562000	$4 \cdot 10^{-2} \text{M}$	>562000
$6 \cdot 10^{-2} \text{M}$	>562000	$6 \cdot 10^{-2} \text{M}$	>562000

en effet , nous avons pu constater que les solutions de Fe' comprises entre $4 \cdot 10^{-2}$ et $6 \cdot 10^{-2} \text{M}$ sont stables pendant plus d'une année.

Les conclusions que l'on peut en tirer sur le mécanisme de l'hydrolyse à $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0$ sont:

-que la précipitation de ces solutions est contrôlée par une espèce mononucléaire (les solutions qui en contiennent moins sont plus stables) qui est en équilibre rapide avec le fer libre, avec une charge peu élevée et donc peu dépendante de la force ionique. Les résultats de la première partie de ce travail (voir Fig. I-4 et I-5) suggèrent qu'il s'agit du complexe $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ qui serait le précurseur de la phase solide B (sur le schéma (2)), et non $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ dont la concentration ne dépasse pas 1% de Fe' ,
 -la morphologie du précipité (les particules "cristallines" finement divisées) et la composition des solutions (Tab. II-1) indiquent que les polymères du type IV n'interviennent pas lors de la précipitation.

II-4.2 Hydrolyse des solutions d'un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0 - 0.5$

Lorsque le rapport OH^-/Fe' augmente de 0 à 0.5 la stabilité des solutions diminue brusquement (Fig. II-7) pour atteindre un minimum à 0.5 , pour un domaine des concentrations de Fe' $1 \cdot 10^{-2}$ à $6 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (dans les solutions diluées ce minimum se situe à approximativement 0.7), ce qui se manifeste par une apparition de la turbidité, peu de temps après la préparation de la solution. La stabilité vis-à-vis de la précipitation est, pour ce rapport ,davantage dépendante de la force ionique. En effet, l'augmentation de celle-ci à pour effet de diminuer la stabilité des solutions concentrées (Tab. II-3).

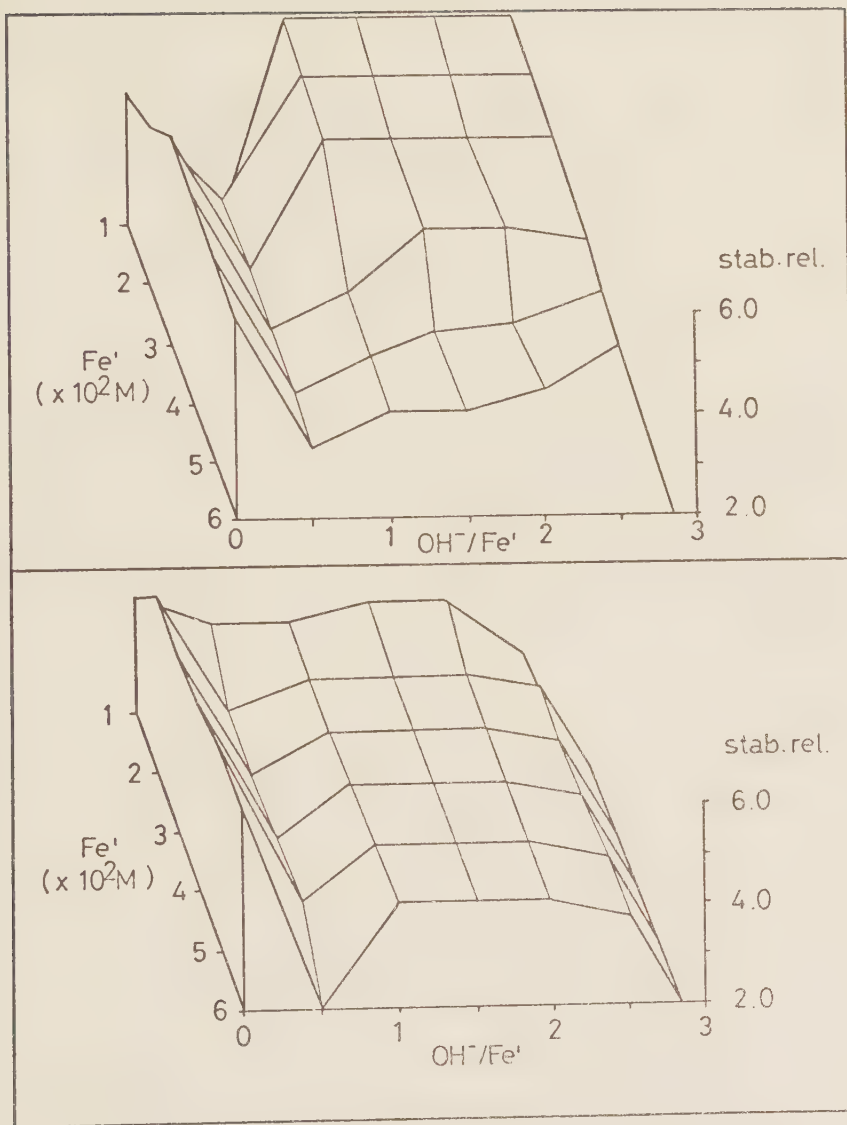


Fig. II -7a Stabilité relative* envers la précipitation des solutions de Fe(III) ($\log (t.a.p.)$), en fonction de Fe^{3+} et du rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$, $I = \text{variable}$

Fig. II -7 b idem, $I = 1.0$

* La stabilité relative étant définie comme $\log (t.a.p.)$ en minutes

Tab. II-3

 $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$

I = variable		I = 1.0	
Fe'	t. a. p. (min)	Fe'	t. a. p. (min.)
$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$	30	$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$	5750
$2 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2450	$2 \cdot 10^{-2} \text{M}$	1000
$3 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2540	$3 \cdot 10^{-2} \text{M}$	1000
$4 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2540	$4 \cdot 10^{-2} \text{M}$	1000
$6 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2540	$6 \cdot 10^{-2} \text{M}$	100

Les pH (et les nombres de formation $\bar{n}$) sont plus élevés que pour le rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0$. Il n'y a pas de différences notables du $\bar{n}$ pour les différentes forces ioniques fixées. Les résultats des mesures de pH et ceux de la susceptibilité magnétique sont présentés sur les Fig. II-8 et Fig. II-9.

Pour le calcul de la distribution des espèces, dans les conditions initiales de l'hydrolyse, nous avons de nouveau négligé la contribution à la susceptibilité magnétique des polymères et utilisé la formule (4), du fait que leur concentration ne dépasse pas dix pourcent de Fe' (voir Tab. II-4).

Tab. II-4

I = variable

Fe'	pH	$\mu_{\text{moy.}}$	$\bar{n}$	% I+II	% III	% IV
$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.63	-	0.793	-	-	6
$2 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.52	4.67	0.691	45	48	7
$3 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.43	4.55	0.664	39	56	5
$4 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.36	4.25	0.646	26	70	4
$6 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.27	4.30	0.626	28	71	1

I = 1.0

Fe'	pH	$\mu_{\text{moy.}}$	$\bar{n}$	% I+II	% III	% IV
$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.72	-	0.763	-	-	-
$2 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.55	4.21	0.694	24	74	2
$3 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.43	4.23	0.671	25	73	2
$4 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.35	4.30	0.654	28	72	0
$6 \cdot 10^{-2} \text{M}$	2.25	4.28	0.630	27	73	0

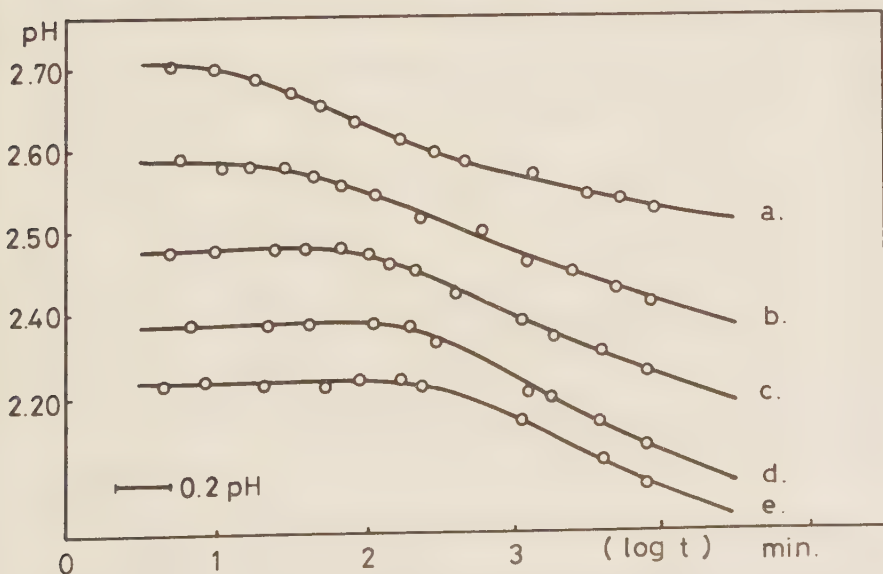
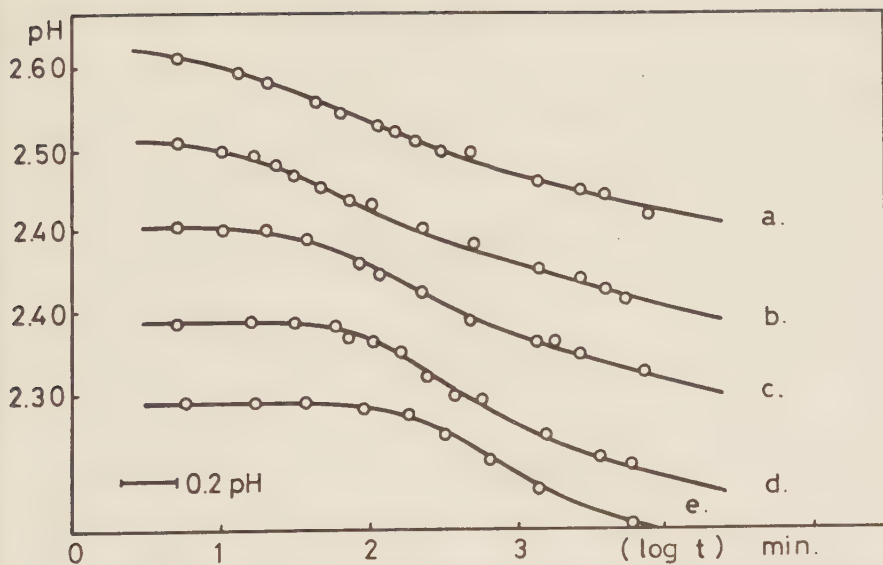


Fig. II-8a Variations du pH au cours de l'hydrolyse. $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} = 0.5$ Les autres conditions sont identiques à la Fig. II-3a $I = \text{variable}$

Fig. II-8b idem, $I = 1.0$

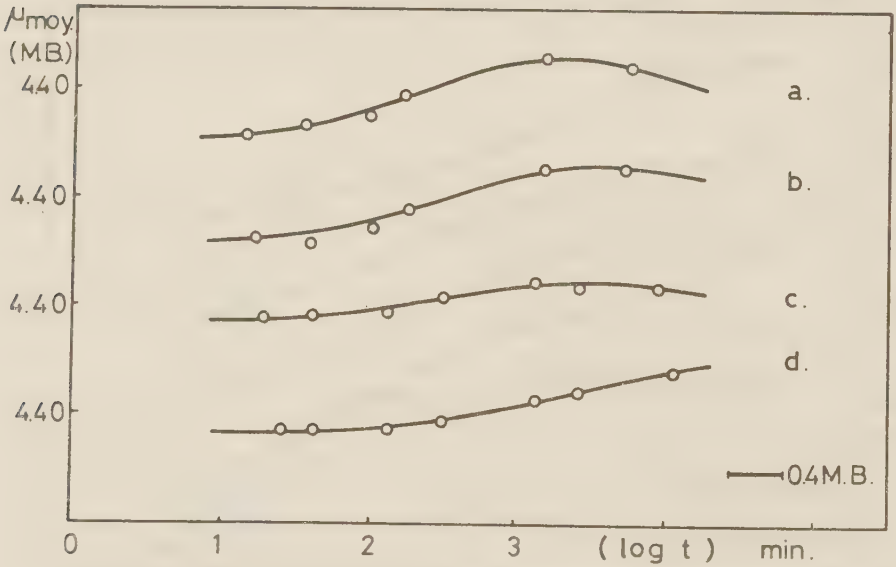
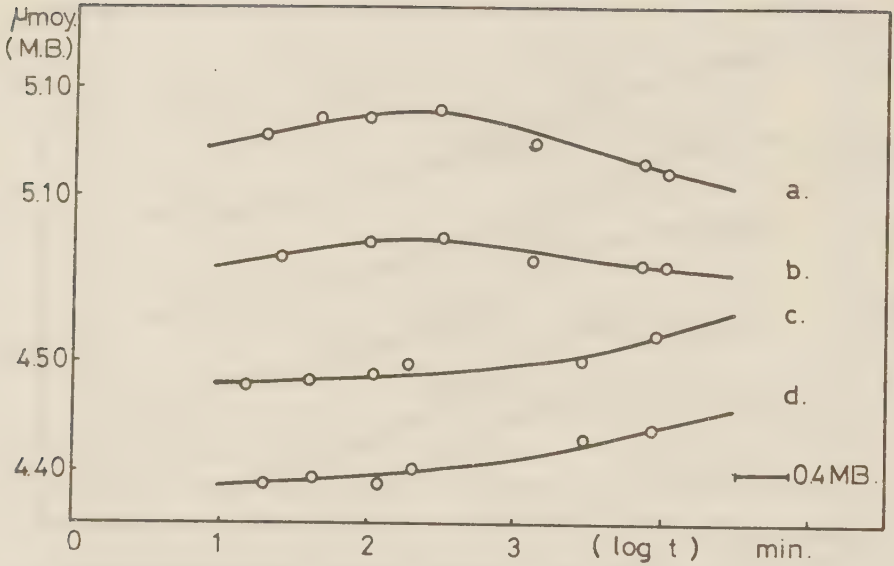


Fig. II-9 a Variations du moment magnétique moyen au cours de l'hydrolyse

Les conditions sont identiques à la

Fig. II-4 a , I = variable

Fig. II-9 b idem , I = 1.0

La principale différence entre les solutions $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$ et $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0$ est que pour les premières on remarque des changements lents pour toutes les paramètres observables jusqu'au moment de la précipitation et même après. L'existence d'une période d'induction du pH a déjà été observée⁸ et expliquée par la présence inhibitrice d'un "hydroxyde de fer soluble". Nos mesures à différentes forces ioniques, montrent que cette période d'induction est plus longue, ceci d'une manière proportionnelle à Fe' et à la force ionique (Fig. II-8). On peut montrer qu'elle est proportionnelle à la concentration des hydroxocomplexes du type III (les polymères du type IV ne dépassant pas quelque pourcent de Fe'), calculée à partir des données de mesure de la susceptibilité magnétique (voir Fig. II-10). Ceci peut s'expliquer de la manière suivante:

- les hydroxocomplexes du type III, qui sont formés rapidement ($k_{\text{dim}} = 450 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)²⁶ agissent comme un tampon de pH, dont la capacité est proportionnelle à leur concentration en solution; de ce fait les protons libérés dans la suite de l'hydrolyse ne provoquent pas de changement de pH,
- on peut considérer cette période d'induction comme un état stationnaire pendant lequel il se produit une égalisation des fractions des hydroxocomplexes : les hydroxocomplexes "tampon" sont consommés et dissociés, en même temps les hydroxocomplexes mononucléaires continuent de former les noyaux de cristallisation des oxyhydrates,
- la cinétique de formation des noyaux étant plus rapide à des forces ioniques faibles (plus grande proportion des hydroxocomplexes mononucléaires qui sont responsables de l'instabilité envers la précipitation) le "tampon" est consommé plus rapidement, qu'à des forces ioniques élevées (Fig. II-10),
- l'existence d'une période d'induction de la susceptibilité magnétique, qui est approximativement de même durée, confirme l'hypothèse d'un état stationnaire, que nous avons émise ici. Une augmentation de la susceptibilité magnétique due à la dissociation des hydroxocomplexes "tampons" est compensée par une diminution de la susceptibilité magnétique due à la formation des noyaux de la cristallisation.

Les variations de pH après la période d'induction, sont plus rapides, ceci d'autant plus que Fe' est bas et la force ionique faible, ce qui confirme l'hypothèse, que dans le domaine de OH^-/Fe' entre 0 et 0.5, ce sont les hydroxocomplexes mononucléaires qui contrôlent l'hydrolyse (Fig. II-11).

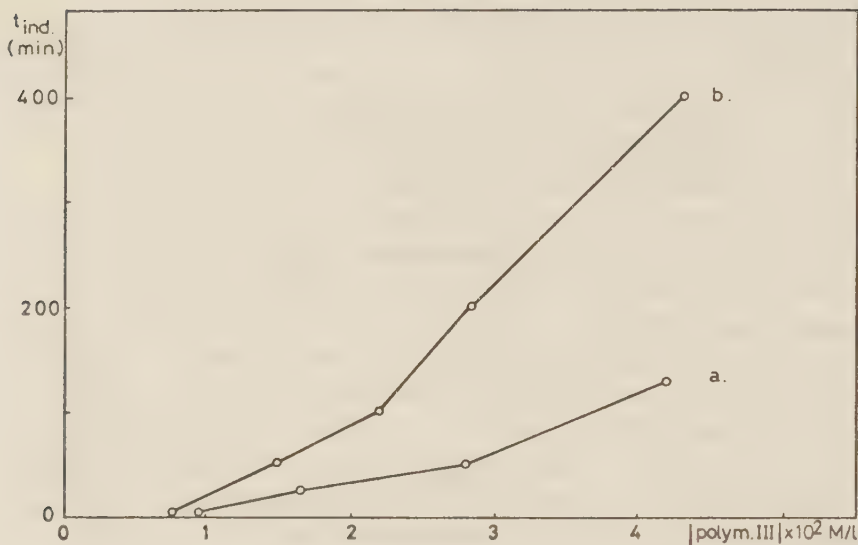


Fig. II-10 Le temps d'induction en fonction de la concentration des hydroxo-complexes du type III ; $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$, a. $I = \text{variable}$, b. $I = 1.0$

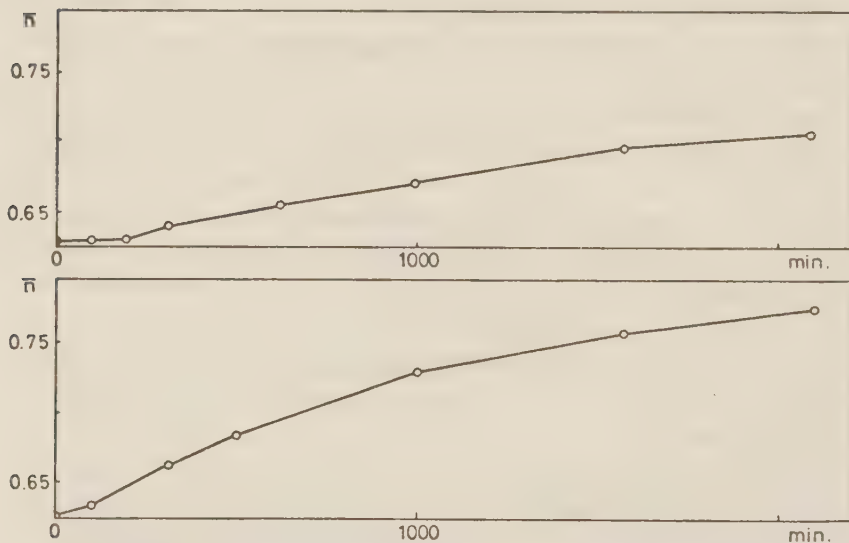


Fig. II - 11 a Variations du nombre de formation $\bar{n}$ au cours de l'hydrolyse. $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$, $\text{Fe}' 6 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $I = 1.0$

Fig. II - 11 b idem , $I = \text{variable}$

Dans les stades avancés de l'hydrolyse , on observe une augmentation de la susceptibilité magnétique (Fig. II-9) ce qui est la preuve qu'une partie des hydroxocomplexes du type III se dissocie et que c'est une des voies de la formation du précipité , comme le proposent Knight et Sylva³¹. Sur ces courbes on observe un maximum , après lequel la susceptibilité magnétique descend rapidement, même après l'apparition de l'effet Tyndall dans les solutions, pour finalement atteindre une valeur constante. La susceptibilité magnétique des oxyhydrates sera discutée dans le chapitre II-4. 4.

Dans les mêmes solutions , au cours de l'hydrolyse lente, on observe une augmentation de proportion des polymères du type IV (Fig. II-12), qui atteignent 30 à 40 % du Fe' au bout de plusieurs mois. Une proportion si élevée des polymères pour un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0$ serait inattendue si on ne savait pas que la méthode , par laquelle nous avons déterminé ces valeurs , ne peut distinguer que deux grands groupes des espèces et cela sur la base de la cinétique de leur dissociation , mais ne peut rien dire sur la structure et sur d'autres propriétés des polymères IV , par exemple. C'est là où reside l'intérêt de la méthode isotachophorétique. Les résultats d'isotachophorèse montrent que dans les solutions de Fe(III) , pour un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$, apparaissent les espèces qui ne sont pas en équilibre rapide avec les hydroxocomplexes du type I, II et III et on observe un nouveau signal (une trainée) dans la région des faibles mobilités , dont l'intensité atteint le maximum pour ce rapport OH^-/Fe' . La forme irrégulière du signal (Fig. II-13) est l'indication qu'il s'agit de toute une série d'espèces , dont les mobilités ne diffèrent pas beaucoup d'une à l'autre. Il est très important de remarquer que ce signal, que nous attribuons à des polymères IV , n'est pas le même que celui qui apparaît pour les rapports OH^-/Fe' supérieurs à 0.5 et qui correspond , lui aussi, à des polymères IV. Les polymères IV pour les rapports $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5 - 2.5$, ont une mobilité supérieure à Fe(III) aquo ion, et leur proportion augmente avec une augmentation du rapport OH^-/Fe' .

La faible mobilité du polymère IV à $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$ montre qu'il s'agit d'espèces peu chargées , d'une structure compacte , qui n'ont pas cependant un DP élevé (du fait qu'elles se forment à des OH^-/Fe' et Fe' faibles) et que nous considérons comme les noyaux de cristallisation des oxyhydrates (dans le cas que nous étudions c'est la goethite).

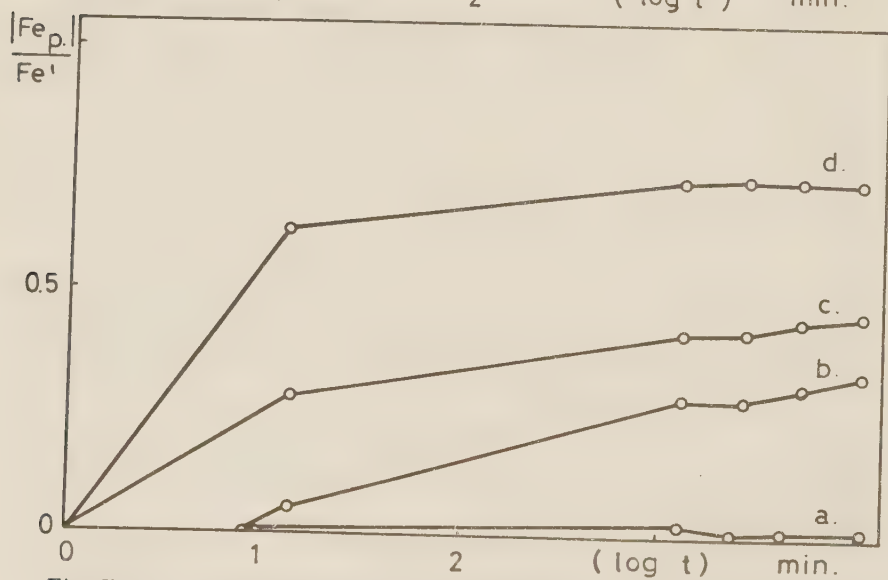
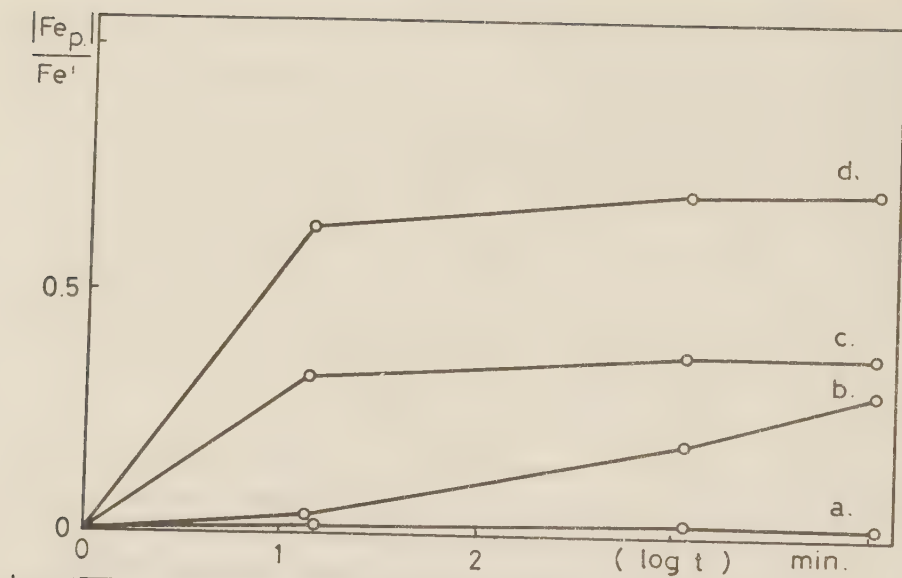


Fig. II-12 a Détermination de la proportion de Fe' sous forme du polymère IV (Fe_p), $Fe' 3 \cdot 10^{-2} M$, $I = 1.0$, OH^-/Fe' - a. 0, b. 0.5, c. 1.0, d. 2.0

Fig. II-12 b idem, $I = \text{variable}$

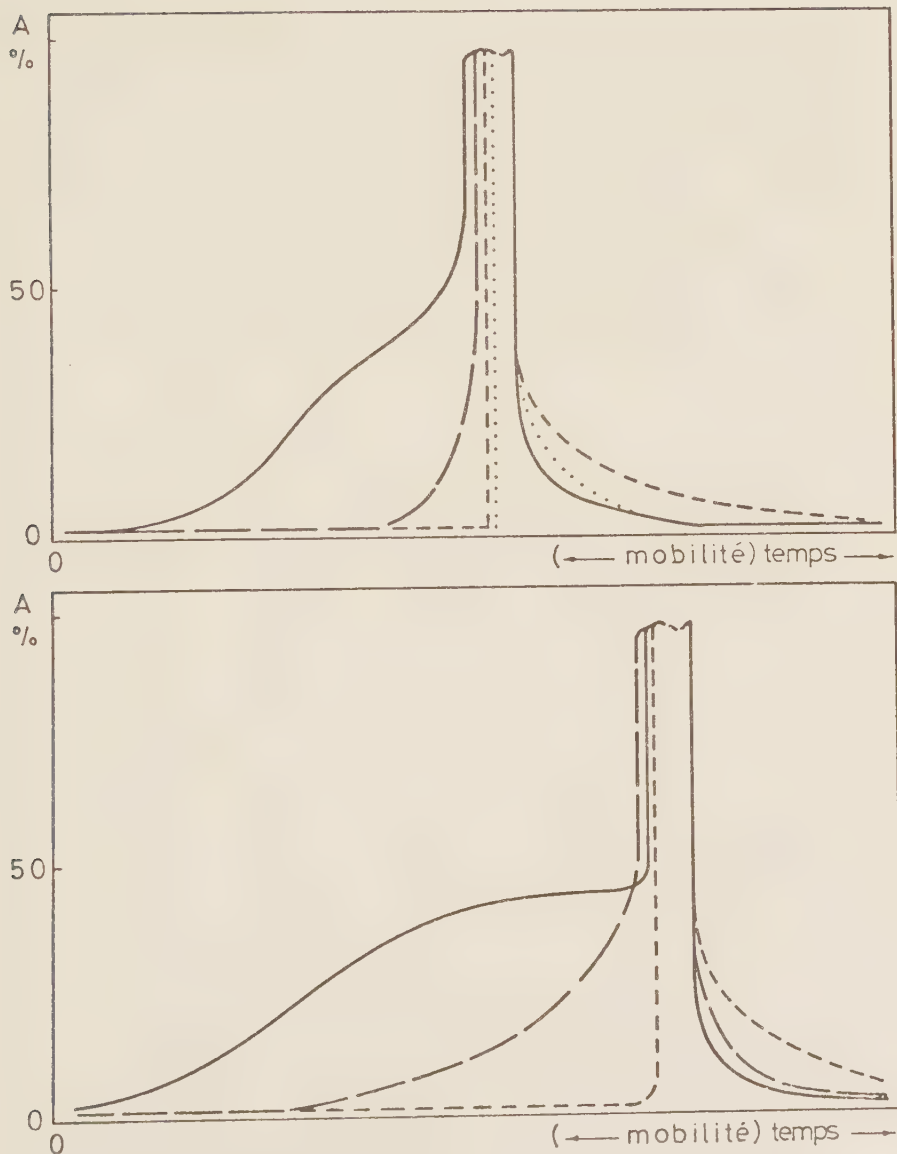


Fig. II-13 a Résultats d'isotachophorèse, signaux d'absorption à 252 nm
 Electrolytes HNO_3/TBAC 0.01 M, $I = 125 \mu\text{A}$, Temp. 18°C , $\text{Fe}^{3+} 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$
 $I = \text{variable}$, temps de maturation 2 heures; $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$: 0, --- 0.5
 — 1.0, ——— 2.0

Fig. II-13 b idem, temps de maturation 3 mois

La concentration critique de coagulation diminue (pCCC augmente) si le rapport OH^-/Fe' augmente de 0 à 0.5 (Fig. II-14) ce qui peut facilement être expliqué , par une proportion plus élevée des polymères III (qui possèdent une charge nominale de +4 et plus). Au fur et à mesure que l'hydrolyse continue , on observe une augmentation de pCCC , qui n'est pas très prononcée.

II-4.3 Hydrolyse des solutions d'un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5 - 2.5$

La stabilité des solutions dans ce domaine de OH^-/Fe' a le comportement inverse de celui des solutions $\text{OH}^-/\text{Fe}' \leq 0.5$; leurs stabilité augmente lorsque la valeur du OH^-/Fe' augmente (Fig. II-7 , Tab. II-5).

Tab. II-5

	Fe'	temps d'apparition du précipité (min.)			
		$\text{OH}^-/\text{Fe}'=1$	1.5	2	2.5
I= var.	$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	> 562300	> 562300	> 562300	> 562300
	$2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	> 562300	> 562300	> 562300	> 562300
	$3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	550000	550000	550000	> 562300
	$4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	12880	251000	251000	550000
	$6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	12880	12880	29500	251000
I=1.0	$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	5754	12022	12022	< 1000
	$2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	11740	11740	11740	5623
	$3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	11740	11740	11740	5623
	$4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	11740	11740	11740	5623
	$6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	11740	11740	11740	5623

Dans les conditions initiales (moins de cinq minutes après la préparation des solutions, l'hydrolyse est déjà très avancée, le nombre de formation $\bar{n}$, calculé sur la base des mesures de pH (Fig. II-15) , est situé entre 1.6 et 1.8 .

Les mesures de la susceptibilité magnétique sont présentées à la Fig. II-16. Le moment magnétique diminue avec l'augmentation du rapport OH^-/Fe' .

Les solutions à $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 1.5$, que nous avons prises comme exemple, continuent à évoluer immédiatement après la préparation, sans qu'on puisse observer une période d'induction. De ce fait , les résultats du calcul de la distribution des espèces , cinq minutes après la préparation , ne peuvent pas être inter-

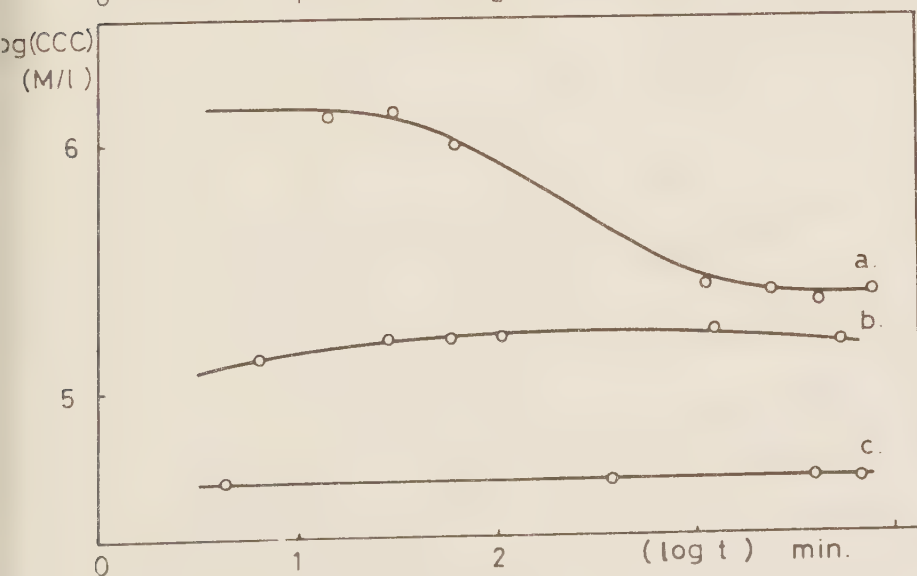
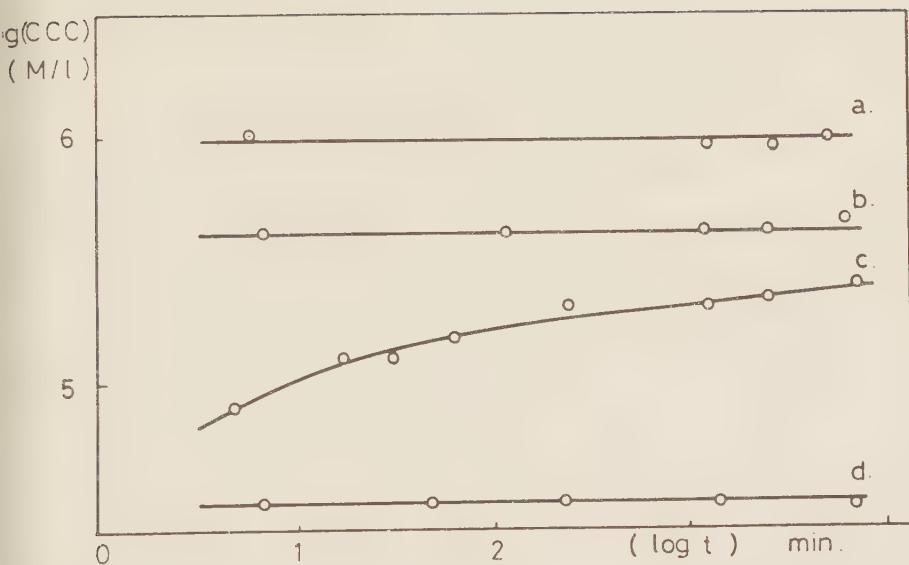


Fig. II-14 a La concentration critique de coagulation au cours de l'hydrolyse.

$\text{Fe}^{3+} 3 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $I = \text{variable}$, $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$: a. 2.0, b. 1.0, c. 0.5, d. 0.0

Fig. II-14 b idem, $I = 1.0$, $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$: a. 1.0, b. 0.5, c. 0.0

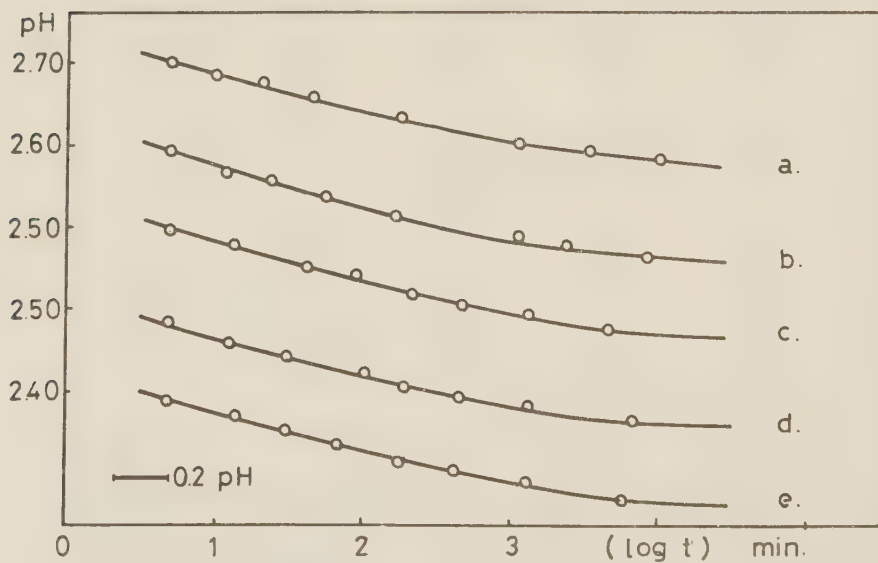
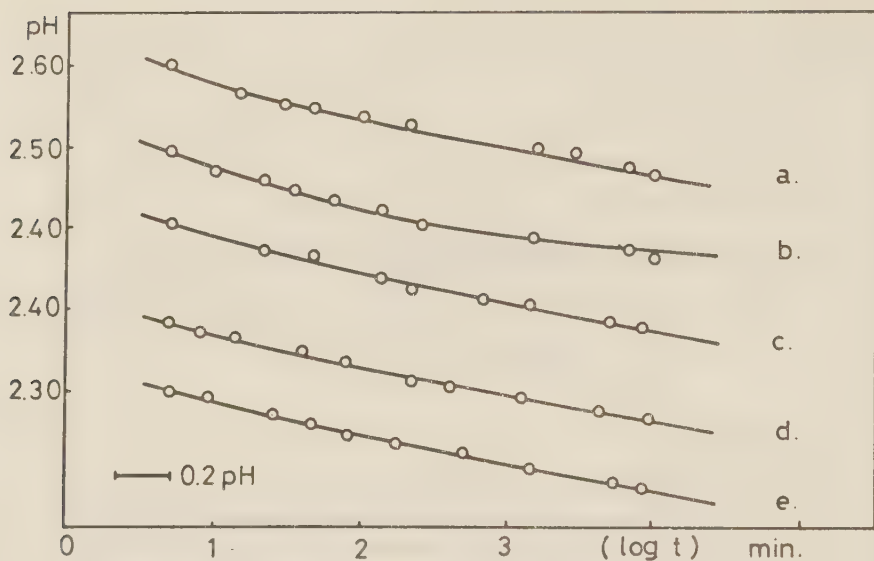


Fig. II-15 a Variations du pH au cours de l'hydrolyse. $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 1.5$ Les autres conditions sont identiques à la

Fig. II-3 a, $I = \text{variable}$

Fig. II-15 b idem, $I = 1.0$

prêtes de manière simple , comme pour les solutions de $\text{OH}^-/\text{Fe}' \leq 0.5$, car les cinétiques sont différentes d'une solution à l'autre , le Tab. II-6 donne seulement la composition "instantanée" des solutions.

Tab. II-6

 $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 1.5$

I = variable

Fe'	pH	$\mu_{\text{eff.}}$	$\bar{n}$	% I+II	% III	% IV
1 10^{-2} M	2.60	-	1.804	-	-	30
2 10^{-2} M	2.48	3.80	1.714	8	61	31
3 10^{-2} M	2.41	3.96	1.674	18	50	32
4 10^{-2} M	2.35	4.08	1.652	23	44	33
6 10^{-2} M	2.30	4.08	1.616	23	43	34

Le fait que les changements structuraux des polymères (la maturation) n'ont pas encore eu lieu, dans la période initiale de l'hydrolyse permet d'affirmer que la mesure de la complexation avec HASS donne la somme des hydroxo-complexes I, II et III et non des hydroxocomplexes IV. Cette remarque est nécessaire parce que la théorie de l'enveloppe et du noyau ("core and links") prévoit qu'au cours des phénomènes de maturation , les polymères qui sont formés d'un noyau inerte et d'une couche (enveloppe) de particules labiles qui sont adsorbées, évoluent dans le sens de l'agrandissement du noyau au dépens de l'enveloppe. La conséquence directe de ce phénomène est qu'une proportion de plus en plus grande du Fe' est inerte , donc inaccessible à un ligand (HASS) , sans que pour autant le DP soit devenu plus élevé. Mais , dans les conditions initiales de l'hydrolyse , le noyau étant pratiquement négligeable par rapport au reste de la particule de polymère, on peut considérer que les mesures de complexation que nous avons faites , donnent une proportion exacte des polymères du type IV.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, il est possible de montrer que les polymères IV ne sont pas les mêmes que ceux formés lorsque $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$, et cela en dépit de leur comportement similaire envers la complexation. Les résultats de l'isotachophorèse montrent la présence d'un nouveau type d'hydroxocomplexes , dont la mobilité est supérieure à celle de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et des hydroxocomplexes mononucléaires , et qui ne sont plus en équilibre rapide avec eux. (Fig. II-17)

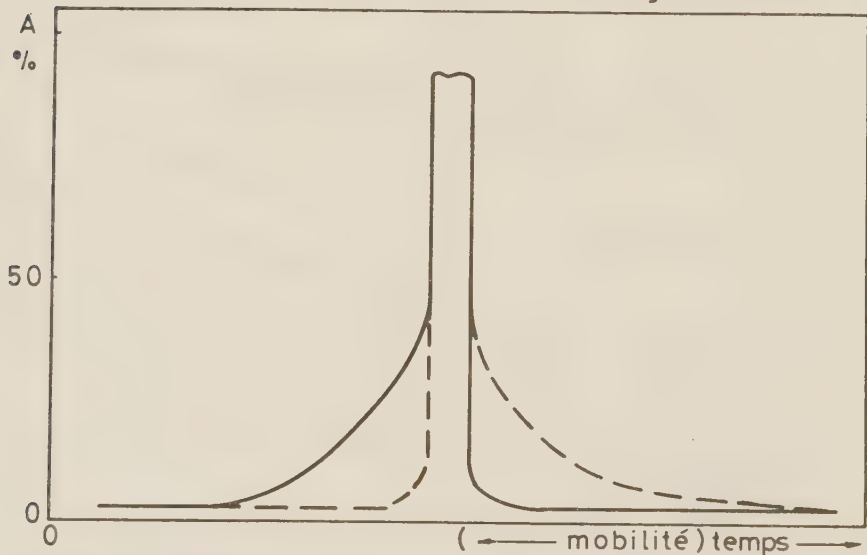
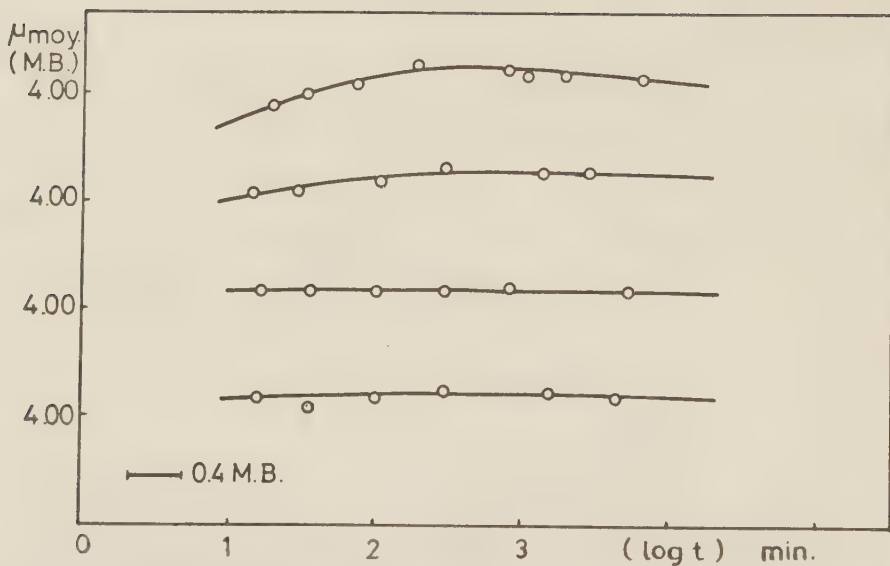


Fig. II-16 Variations du moment magnétique moyen au cours de l'hydrolyse $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 1.5$, $I = \text{variable}$. Les autres conditions sont identiques à la

Fig. II-4 a

Fig. II-17 Résultats d'isotachophorèse; absorption à 252 nm, $I = \text{variable}$;
a. $\text{Fe}' 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{OH}^-/\text{Fe}' 0.5$, b. $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{OH}^-/\text{Fe}' 1.5$ (maturation 2 heures)

Pour les rapports $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5 - 2.5$ on est en présence de polymères d'un degré de polymérisation très élevé (à $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 2.5$, DP atteint 900), ce qui est confirmé par le fait que leur proportion augmente d'une manière spectaculaire, en fonction de Fe' (Fig. II-18).

Le point contradictoire, avec le mécanisme de Knight et Sylva, est que la concentration des polymères IV est quasi constante à partir d'une à deux heures après la préparation des solutions et ceci jusqu'à la formation du précipité. Le mécanisme proposé par ces auteurs prévoit une précipitation contrôlée par la dissociation des polymères; le maximum des nos courbes de variations de la susceptibilité magnétique en fonction du temps (Fig. II-9) montre qu'il y a en effet une dissociation, mais seulement à $\text{OH}^-/\text{Fe}' \leq 0.5$, tandis que à $\text{OH}^-/\text{Fe}' > 1.5$, elle est négligeable. Cela montre que, compte tenu de la composition des solutions (Tab. II-4), ce sont les hydroxocomplexes du type III qui se dissocient et ainsi contrôlent la formation des noyaux de cristallisation de la goéthite, et par conséquent, la stabilité des solutions envers la précipitation. La dissociation des polymères IV est d'ailleurs extrêmement lente et il est peu probable qu'elle puisse contrôler la précipitation.

La proportion des polymères IV augmente linéairement entre OH^-/Fe' 0.5 à 2.5, et en même temps pCCC; un calcul approximatif montre une rapide augmentation de la charge moyenne pondérée $\bar{z}$ qui, pour cette raison, peut être attribuée à ces polymères (Figs. II-19 et II-20).

Malgré le fait que la concentration des polymères IV ne varie pas beaucoup depuis approximativement 10 minutes, jusqu'à la précipitation (Fig. II-12), pour des rapports $\text{OH}^-/\text{Fe}' \geq 1$, ces polymères subissent des changements dans leur structure, ce qui a pour effet la diminution de leur réactivité²⁹. Le mécanisme de ce phénomène de maturation sera discuté dans la troisième partie de ce travail.

Du fait que la dissociation des polymères IV est beaucoup plus lente que les réactions entre les hydroxocomplexes du type I, II et III, on peut montrer que les deux phénomènes peuvent être traités comme indépendants l'un de l'autre. Nous avons pris deux exemples, un pour chaque type de mécanisme de l'hydrolyse :

- pour le mécanisme avec formation des noyaux de cristaux de la goéthite : $\text{Fe}' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5$ et $I = 0.13$

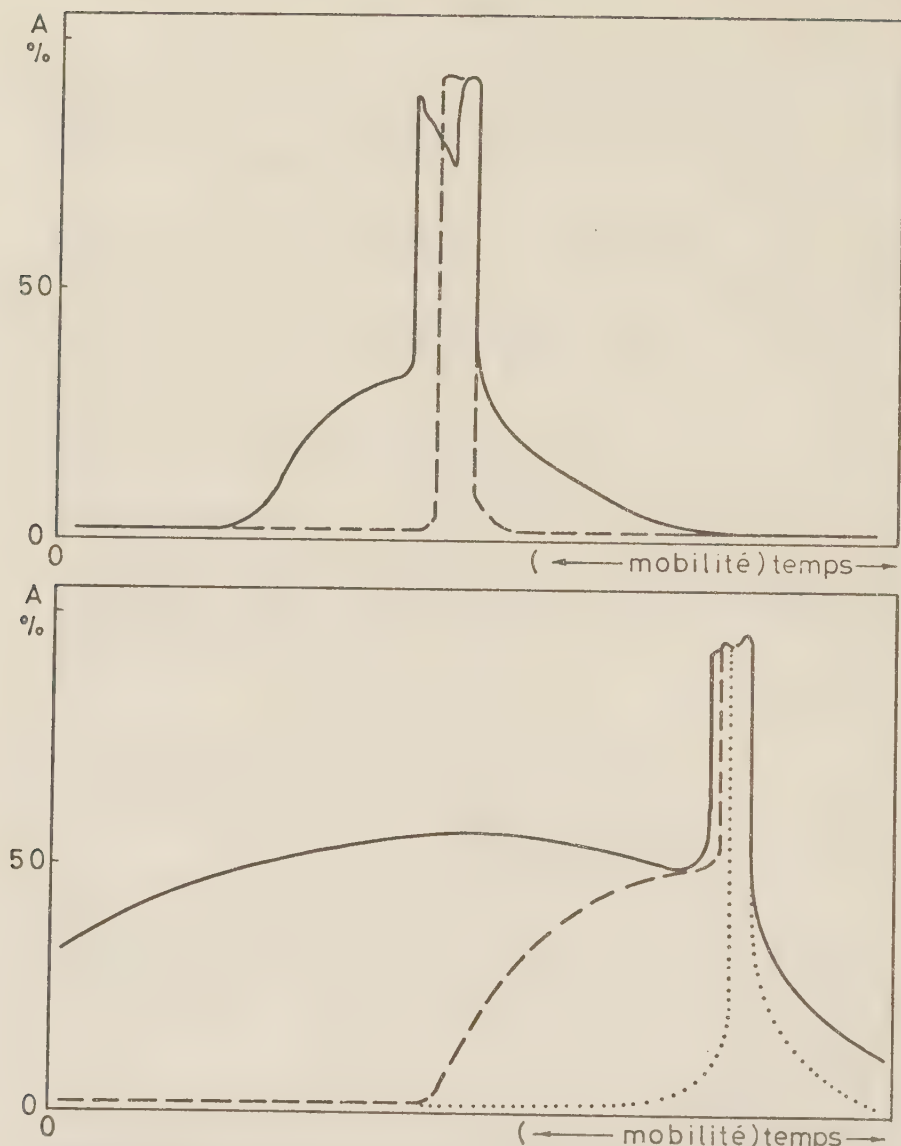


Fig. II-18 a Résultats d'isotachophorèse; absorption à 252 nm, Fe^I $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ OH^-/Fe^I 2.0, I =variable, trait plein-maturation 3 mois, trait hachuré- 1 heure

Fig. II-18 b Résultats d'isotachophorèse; absorption à 252 nm, OH^-/Fe^I 2.5 I = variable, maturation 3 mois ; a,- Fe^I $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, b, —- $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, c, ——— $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

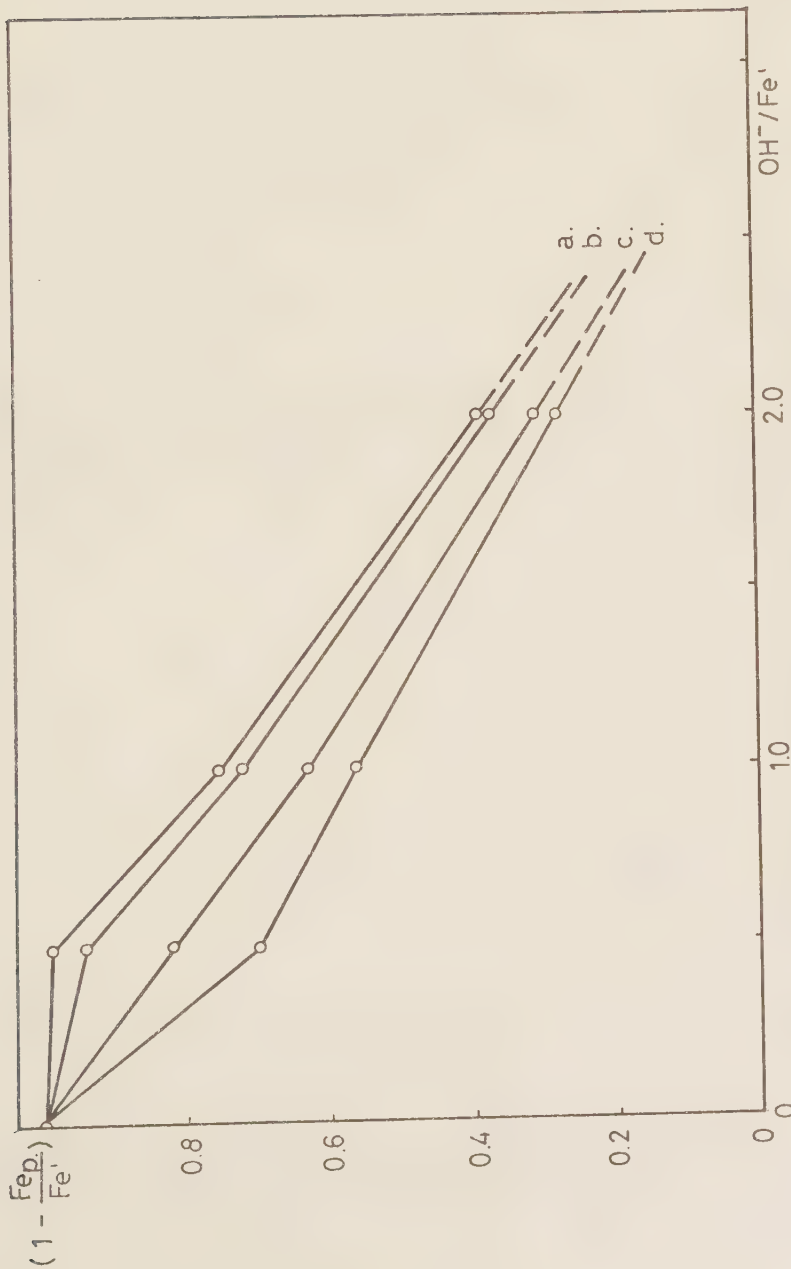


Fig. II-19 Variations de la proportion de Fe' non polymérisé $(1 - \frac{Fe'_p}{Fe'})$, avec le rapport $\frac{OH^-}{Fe'}$; $Fe' 3 \cdot 10^{-2} M$; a. $l = 1.0$, maturation 10 min., b. $l =$ variable, maturation 10 min, c. $l = 1.0$, maturation 1080 min., d. $l =$ variable, maturation 5700 min.

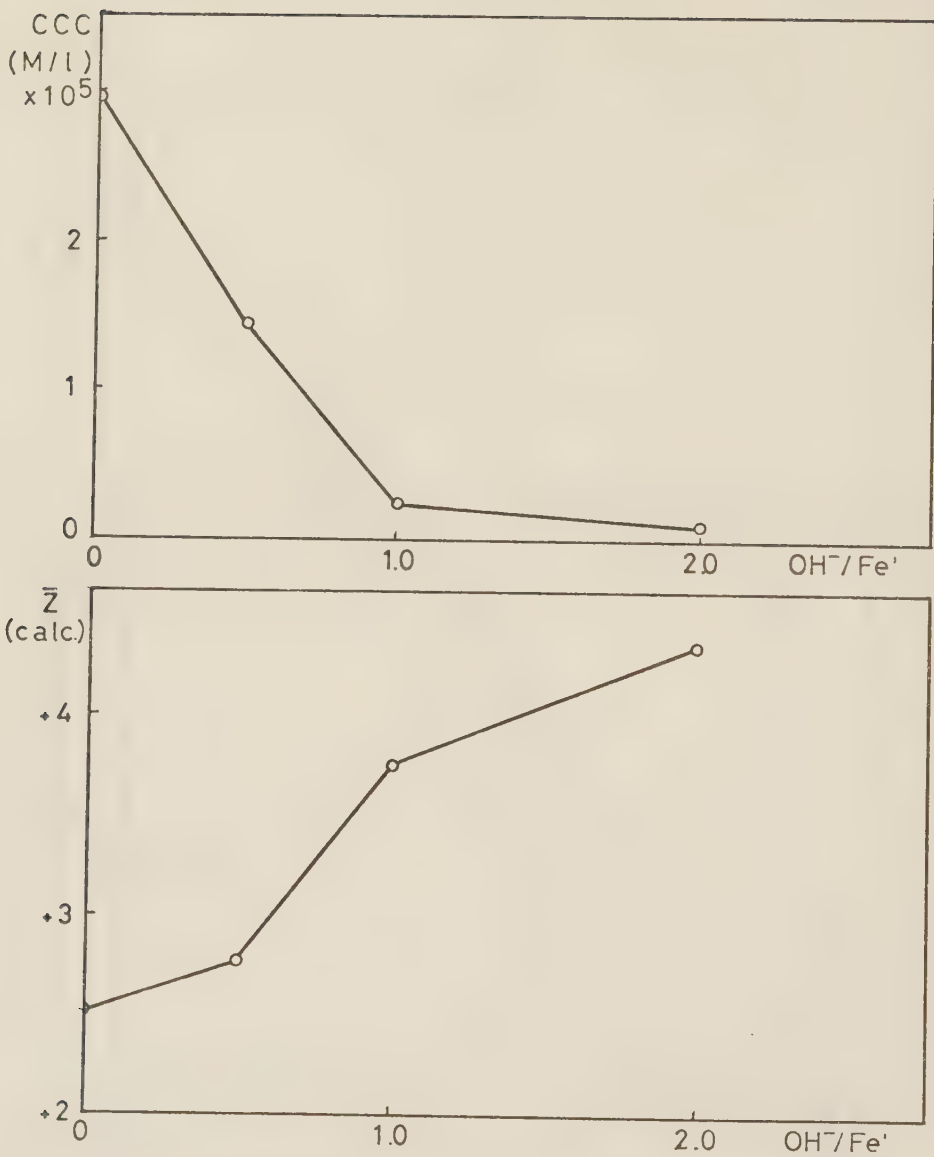


Fig. II-20 a Variations de CCC en fonction du rapport OH^-/Fe' ; $\text{Fe}' 10^{-2}\text{M}$
 $I = \text{variable}$

Fig. II-20 b Variations de la charge moyenne pondérée en fonction du rapport OH^-/Fe' , calculée d'après la loi de Schultze-Hardy; mêmes conditions que pour la Fig.II-20 a

- pour le mécanisme où la polymérisation et la dissociation des hydroxocomplexes III se fait simultanément , soit:

$$\text{Fe}' \ 3 \cdot 10^{-2} \text{M}, \text{OH}^- / \text{Fe}' = 1.5 \text{ et } I = 0.23$$

Sur la base des constantes de stabilité (première partie de ce travail), des pH expérimentaux (Figs. II-8 et II-15) et des concentrations du polymère IV (Fig. II-12) nous avons calculé la distribution des espèces au cours du temps, en supposant un état proche de l'équilibre en présence des polymères inertes. Les résultats obtenus sont donnés à la Fig. II-21 .

La confirmation que cette approximation n'est pas fausse est donnée par les valeurs expérimentales du moment magnétique moyen , qui sont en bon accord de point de vue qualitatif (et dans une certaine mesure quantitatif) avec les valeurs calculées (Fig. II-22).

Ce traitement mathématique , semi-empirique , permet d'obtenir des renseignements sur un système très complexe , et qui peuvent alors être utilisés pour l'étude de réactions de complexation en présence des hydroxocomplexes.

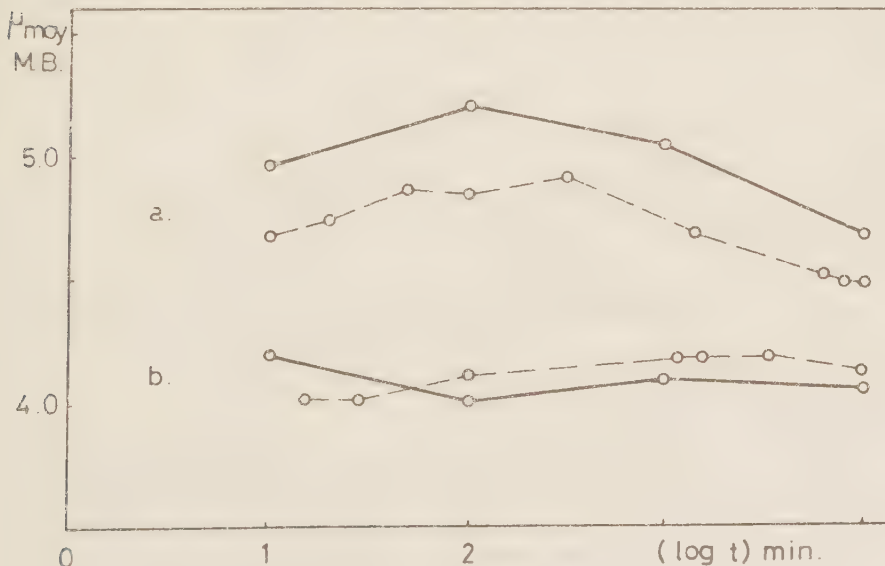


Fig. II-22 Comparaison des variations du moment magnétique mesuré (au trait hachuré) et ceux obtenus par le calcul (au trait plein) ; a.-correspondent à des valeurs de la Fig. II-21 a ; b. -correspondent à des valeurs de la Fig. II-21 b

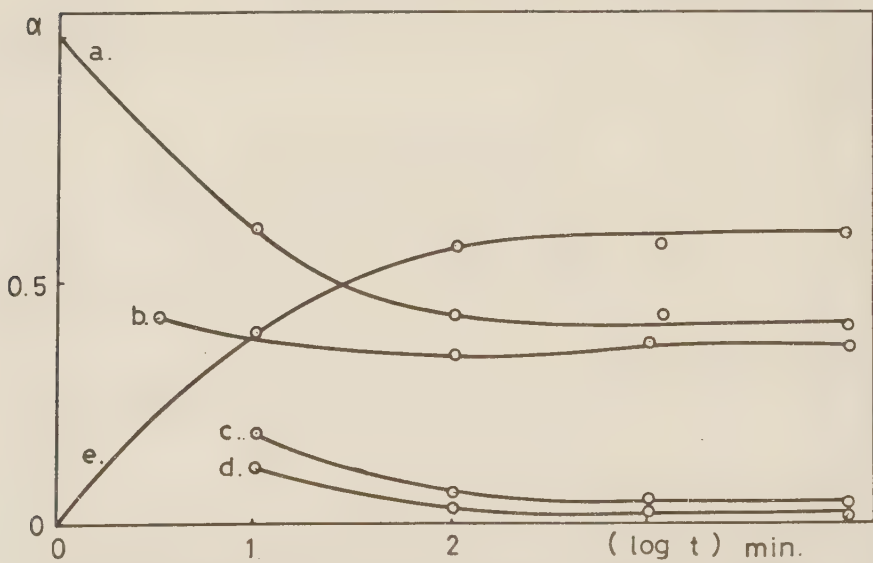
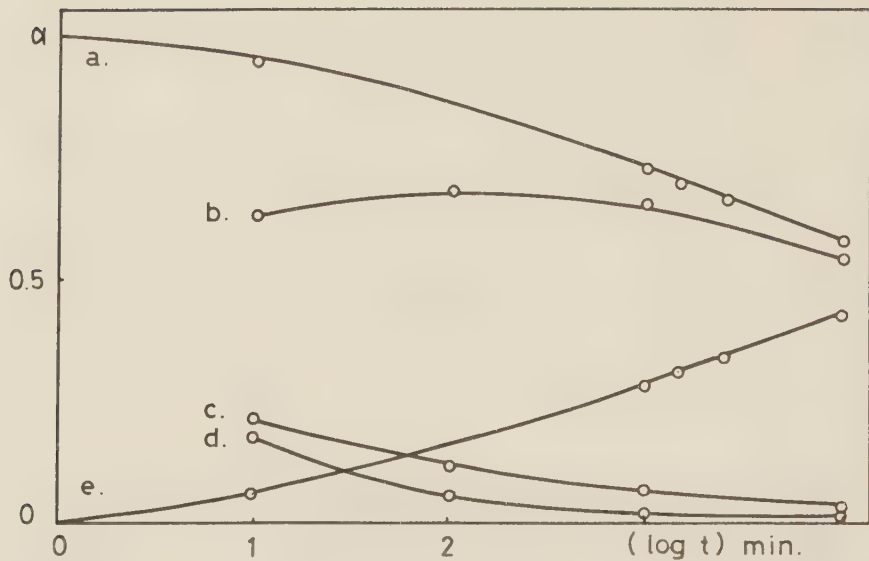


Fig. II-21 a Distribution des espèces de Fe(III) au cours de l'hydrolyse (α est défini comme le rapport de la concentration de l'espèce et de Fe^{3+}) $\text{Fe}^{3+} 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ $I = \text{variable}$, $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} = 0.5$; a. $\text{Fe}_{\text{non.polym.}}$, b. Fe^{3+} , c. $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, d. FeOH^{2+} e. $\text{Fe}_{\text{polymérisé}}$

Fig. II-21 b idem, $\text{Fe}^{3+} 3 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $I = \text{variable}$, $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} = 1.5$

II -4.4 Hydrolyse des solutions d'un rapport $\text{OH}^-/\text{Fe}' \geq 2,5$

La stabilité de ces solutions diminue brusquement (Fig. II-7) jusqu'à $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 2,75$, valeur à partir de laquelle les solutions précipitent au cours de la titration avec la base. La concentration du fer libre en solution est pratiquement négligeable. On peut en conclure qu'approximativement 10 % de Fe' se trouve adsorbé à la surface du précipité amorphe⁵⁴. Le précipité, lavé avec de l'eau distillée, peut être titré par la base jusqu'à ce que le rapport OH^-/Fe' atteigne la valeur 3,05, sans que le pH de la suspension augmente, ce qui n'est pas le cas avec le polymère. Ceci prouve que l'adsorption du fer libre et des hydroxocomplexes sur le polymère est négligeable, par rapport à l'adsorption sur les précipités amorphes (les oxyhydrates).

Les oxyhydrates de Fe(III) lyophilisés, obtenus pour un rapport OH^-/Fe' de 2,75 ont un moment magnétique moyen de 3,5 M. B. /Fe atome, ce qui montre qu'ils sont constitués de polymères; le moment magnétique mesuré correspond bien à la valeur qu'on peut obtenir par le calcul, sur la base de la constatation que 10% de Fe' , sous forme du fer libre est adsorbé à la surface du précipité.

Si la précipitation s'effectue en présence d'un excès de la base, à OH^-/Fe' de 3 et plus, le moment magnétique moyen des oxyhydrates augmente (Fig. II-23) ce qui montre qu'à des vitesses relativement grandes de précipitation, la proportion des hydroxocomplexes mononucléaires et du fer libre adsorbé, augmente. Une partie de cette augmentation du moment magnétique doit être déduite à cause d'un autre phénomène: pour de très grandes vitesses de précipitation ($\sim \text{sec.}$), la structure de l'oxyhydrate est moins compacte, ce qui provoque une interaction antiferromagnétique moins forte et ainsi un moment magnétique moyen supérieur.

La maturation des précipités obtenus en présence d'un très grand excès de la base ($\text{OH}^-/\text{Fe}' = 3,8$), montre qu'il y a d'abord une dissociation partielle des hydroxocomplexes du type III adsorbés (Fig. II-24) car le moment magnétique moyen de la suspension augmente, puis au bout d'une trentaine de jours il atteint un maximum. Après cette période, la baisse du moment magnétique indique que les hydroxocomplexes de la solution disparaissent pour entrer dans les oxyhydrates formés.

Une étude plus poussée des propriétés antiferromagnétiques pourrait donner des renseignements précieux sur la structure des oxyhydrates de Fe(III) .

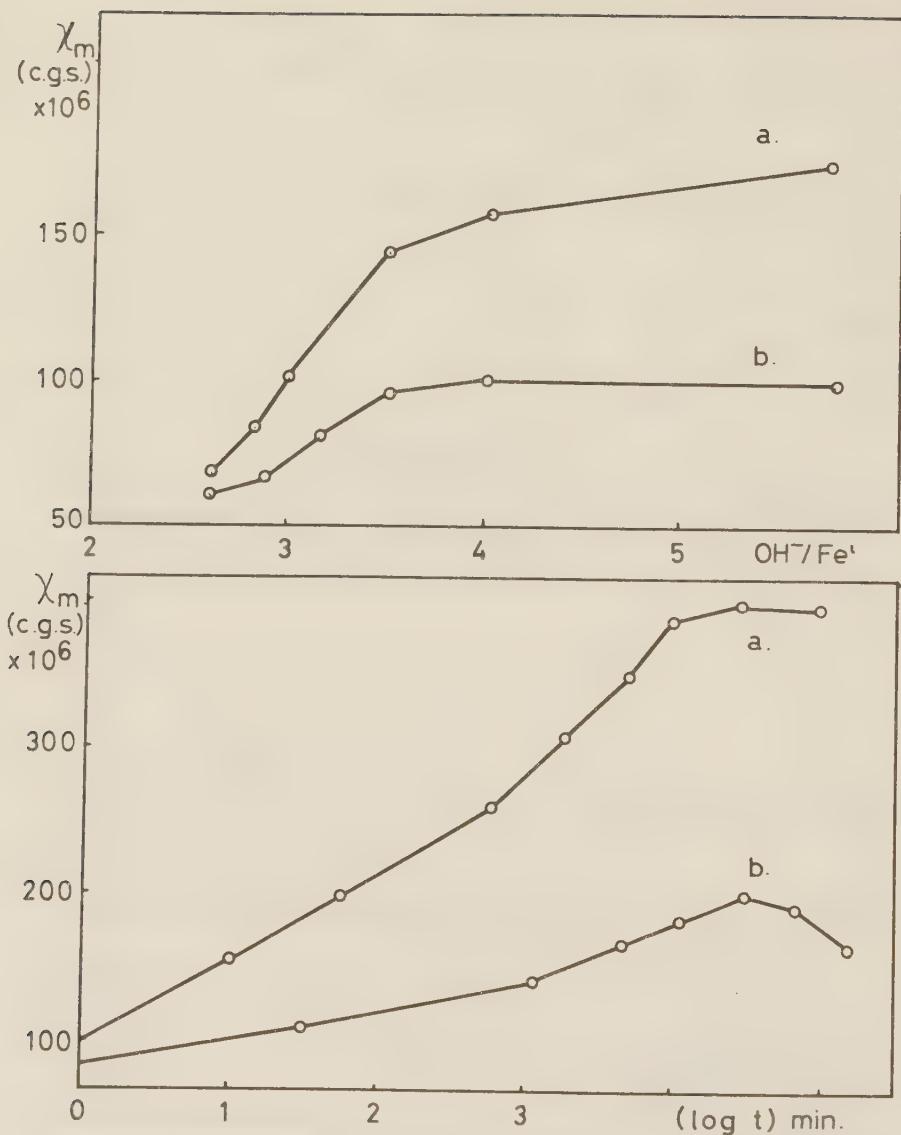


Fig. II-23 Susceptibilité magnétique des oxyhydrates de Fe(III), précipités dans les différentes conditions ; Fe' 0.2 M $I \approx 1.5$; a. avec KOH 1.6 M, b. KOH 0.04 M

Fig. II-24 Susceptibilité magnétique des oxyhydrates de Fe(III) au cours du temps de séjour dans la solution mère ; a. Fe' 1.0 M, KOH 3.8 M, b. Fe' 0.2 M KOH 1.6 M

II-5 Conclusions générales

Dans ce chapitre, nous avons confirmé par de nombreux résultats expérimentaux les principaux stades du mécanisme de l'hydrolyse de Fe(III), proposé par Knight et Sylva³¹. Nos observations nous ont permis d'apporter à ce modèle plusieurs modifications et compléments. Ainsi, il est maintenant possible de donner des réponses qualitatives et semiquantitatives sur les phénomènes qui se produisent au cours de cette hydrolyse. Il est évident que la complexité de ce problème (les réactions hétérogènes, la polymérisation et la précipitation) ne permet pas, au stade de nos connaissances actuelles, l'établissement d'un modèle mathématique rigoureux. Toutefois, en acceptant certaines approximations (soit un "équilibre" indépendant des hydroxocomplexes mononucléaires et polynucléaires labiles, par rapport aux polymères inertes) il est possible d'obtenir une interprétation et des résultats satisfaisants.

Le modèle que nous avons développé à partir de celui de Knight et Sylva, peut être résumé ainsi:

-les solutions pour lesquelles $\text{OH}^-/\text{Fe}' \leq 0.5$ s'hydrolysent exclusivement par le mécanisme suivant: les hydroxocomplexes mononucléaires et les polymères labiles (d'un DP d'une dizaine) forment des noyaux de cristallisation des oxyhydrates. La précipitation passe probablement par un hydroxocomplexe mononucléaire ($\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$) dont la formation, pour des solutions diluées, de force ionique faible et un rapport OH^-/Fe' faible, est favorisée par rapport à celle des polymères d'un DP élevé.

-les solutions pour lesquelles $\text{OH}^-/\text{Fe}' = 0.5 - 2.5$ s'hydrolysent par deux mécanismes parallèles :

- a. les polymères d'un DP de quelques centaines se forment rapidement (ce processus est favorisé par Fe' élevé, OH^-/Fe' élevé et les forces ioniques des solutions, élevées) soit dans les premières minutes de l'hydrolyse. Le fait qu'ils sont inertes, les changements structuraux qu'ils subissent au cours du temps peuvent être considérés comme indépendants des autres hydroxocomplexes. Ces polymères inertes ne contrôlent la vitesse de formation du précipité, par le fait qu'une partie de Fe' y est bloquée et inaccessible pour les réactions de l'hydrolyse. Pourtant, si au cours du temps, les changements structuraux diminuent le rapport charge /surface jusqu'à une valeur critique il peuvent précipiter comme un oxyhydrate amorphe.
- b. Une très rapide formation des polymères d'un DP modéré, dont la

croissance est rapidement bloquée par la baisse du pH et la diminution apparente de Fe' (qui est sous forme de polymères inerts). La dissociation de ces polymères labiles contrôle la formation des noyaux de cristallisation des oxyhydrates.

- Les solutions pour lesquelles $OH^-/Fe' > 2.5$ forment rapidement des polymères d'un DP élevé , qui croit jusqu'à une valeur critique, en dessus de laquelle le rapport charge/surface ne permet plus de les maintenir dans la solutions et le précipité amorphe se forme dans ce cas.

On a déjà mentionné dans la première partie de ce travail , que les oxyhydrates obtenus en milieu nitrate et en milieu perchlorate sont différents (nitrate:- la goethite , perchlorate:en dessous de $OH^-/Fe' = 0.7$ -la lepidocrite , en dessus de ce rapport OH^-/Fe' - goethite). La goethite est en général le produit de l'hydrolyse dans des milieux légèrement complexants (en milieu SO_4^{2-} p. ex.) et sa structure cristalline est plus compacte , (la densité est 4.37 gr cm^{-3} , par rapport à 3.6 gr cm^{-3} pour la lepidocrocite) et c'est probablement la conséquence du fait que l'hydrolyse dans le milieu complexant est plus lente que dans le milieu non complexant. Les paires d'ions, entre l'ion NO_3^- et le $Fe(H_2O)_6^{3+}$ sont probablement la cause de la différence des produits de l'hydrolyse dans les milieux nitrate et perchlorate. Pour les rapports $OH^-/Fe' > 0.7$, la formation des polymères est tellement rapide, que les faibles différences entre ces deux milieux ne sont pas significatives, de sorte qu'on obtient la goethite dans les deux cas.

III - LA FORMATION DES COMPLEXES DE Fe(III) EN PRESENCE DE SES HYDROXOCOMPLEXES

III-1 Introduction

La plus grande partie de Fe(III) dans les eaux naturelles se trouve sous la forme d'oxydes et d'oxydes hydratés en suspension⁵² souvent adsorbés sur des particules organiques colloïdales (acides humiques p.ex.) ou inorganiques (silicates). L'existence des complexes organiques est discutable, faute de méthodes analytiques capable de faire une distinction entre les complexes constitués par un ligand de dimensions colloïdales et les agglomérats colloïdaux. Il est pourtant connu que la concentration de Fe(III) dans les eaux naturelles est supérieure à la valeur donnée par le produit ionique de l'hydroxyde ferrique ($pK_{sp} = 38.4$). D'autre part, on sait qu'il existe dans ces milieux des ligands plus ou moins "spécifiques" de Fe(III) (p.ex. phénols, polyphénols, ferrichromes, etc.).

Le traitement des eaux avec les sels de Fe(III) en tant que coagulants, ainsi que les problèmes pratiques qui résultent de leurs interactions avec les matières dissoutes (le "goût de fer" de certaines eaux, après leur traitement) sont un autre vaste champ de recherche de la chimie appliquée. Dans ce cas le problème est un peu différent de celui de la formation des complexes de Fe(III) dans les eaux naturelles, du fait que les concentrations mises en jeu sont beaucoup plus élevées et qu'il se trouve sous forme d'hydroxocomplexes plus réactifs que les oxyhydrates.

Des essais préliminaires nous ont montré que la formation de complexes avec l'acide 5-sulphosalicylique (que nous avons choisi comme modèle d'un type des constituants des acides humiques et qui est relativement "séléctif pour le Fe(III)") est pratiquement quantitative avec les hydroxocomplexes fraîchement préparés et les oxyhydrates amorphes (obtenus par la précipitation de $Fe^{3+} 2 \cdot 10^{-2} M$ avec $KHCO_3$, à un rapport $OH^-/Fe^{3+} = 3$) dans les minutes qui suivent l'adjonction du ligand. Cela prouve que la réactivité des hydroxocomplexes de Fe(III) et des oxyhydrates, utilisés dans le traitement des eaux, est suffisante pour qu'une partie des ligands de ce type donnent naissance à des complexes. Ceux-ci peuvent être plus ou moins solubles en restant en solution ou sous forme de colloïdes ("lakes"). Le mécanisme de cette réaction sera traité dans ce chapitre.

L'étude de ce mécanisme a été conçue de manière suivante:

- détermination des constantes de vitesse de la réaction entre $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et HASS , puis l'étude de mécanisme de cette réaction,
- détermination des constantes de vitesse de la réaction entre les prélèvements des hydroxocomplexes de $\text{Fe}(\text{III})$, au cours de l'hydrolyse , et du ligand HASS,
- à l'aide de ces données cinétiques nous allons essayer de trouver le mécanisme général de la formation des complexes de $\text{Fe}(\text{III})$ avec les ligands de ce type , à partir des hydroxocomplexes .

III-2 Partie expérimentale

Les solutions des hydroxocomplexes de $\text{Fe}(\text{III})$ ont été préparées de la même manière que celle décrite dans la deuxième partie de ce travail (voir annexe V).

L'acide 5-sulphosalicylique AnalAR (analytical grade) utilisé , a été recristallisé deux fois.

Les autres produits sont Merck ,utilisés directement.

Les mesures de cinétique par la méthode de mélange rapide ("stopped flow") ont été effectuées au moyen d'un appareil Durrum, thermostatisé à $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

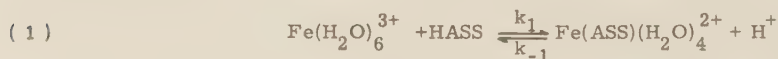
Les mesures de la cinétique lente sont effectuées au moyen d'un spectrophotomètre PYE Unicam 8000 avec programmation des mesures ("Program controller 8002"), thermostatisé à $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Les mesures du pH ont été décrites dans le chapitre II-3.1

III-3 Résultats et discussion

Les trois complexes successifs de $\text{Fe}(\text{III})$ formés avec l'acide 5-sulphosalicylique (HASS) ont été étudiés et les constantes de stabilité compilées⁵³. Pourtant une revue de ces résultats montre qu'il y a une certaine confusion dans les valeurs trouvées. Pour cette raison nous avons redéterminé ces constantes, avec les précautions nécessaires , par les méthodes cinétiques.

En milieu acide ($\text{pH} = 1.5$) il se forme un complexe rouge ($\epsilon = 1880 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 510 nm), qui est parfaitement stable à la température ambiante. En variant le rapport molaire HASS / Fe^{3+} , on peut montrer qu'il s'agit d'un complexe 1 : 1 (Fig. III-1), probablement $\text{Fe}(\text{ASS})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. La détermination des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} , et de la constante de stabilité K_{11} :



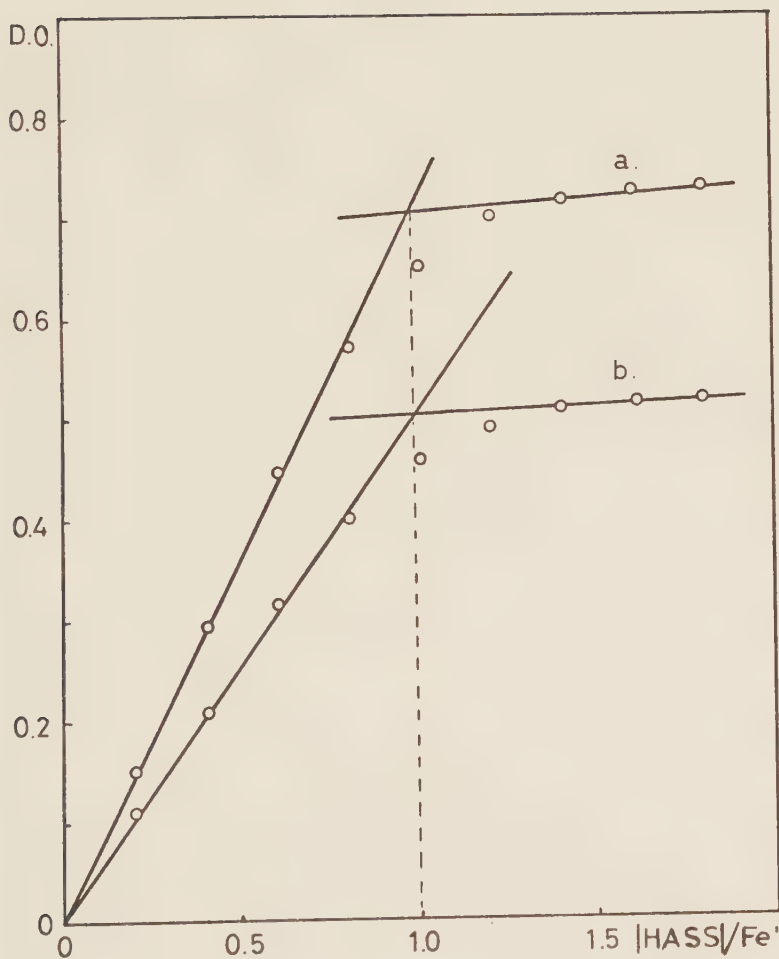


Fig. III-1 Variations de la densité optique mesurée en fonction du rapport molaire $HASS/Fe(III)$; $Fe^{3+} 3.846 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 1.5$,
a. à 510 nm , b. à 570 nm

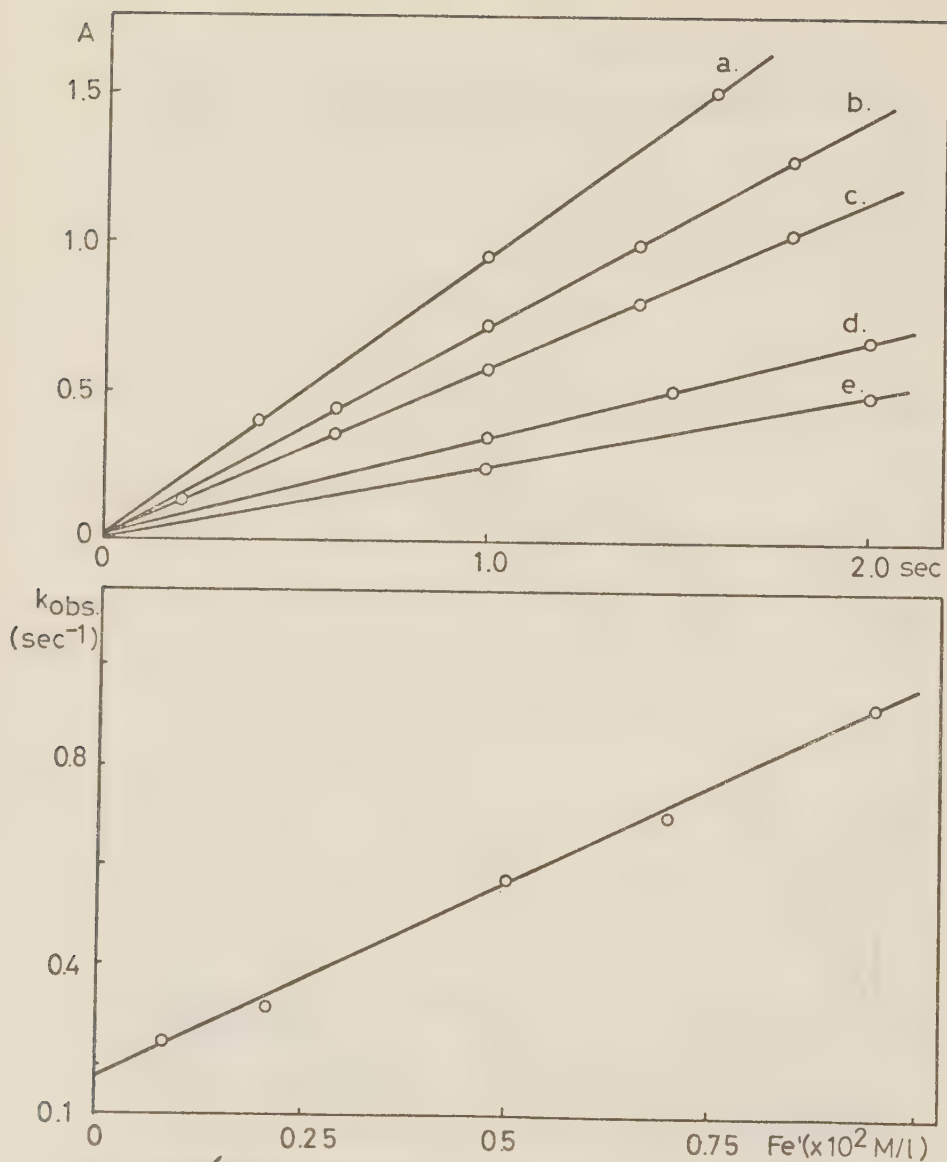


Fig. III-2 Résultats des mesures cinétiques de la réaction de formation du complexe FeASS^{2+} ; $\text{pH}=1.15$, $I=0.16$, $\text{HASS } 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, a. $\text{Fe}' 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, b. $7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, c. $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, d. $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, e. $9.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $A = \ln(DO_{\infty}/DO_{\infty} - DO)$

Fig. III-2a Constante de vitesse observée k_{obs} en fonction de Fe' , les données sont identiques à la

Fig. III- 2

$$K_{11} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2)$$

a été effectuée par une méthode cinétique ; en dégénérant la réaction (1) en une réaction de pseudo-premier ordre , par rapport au ligand , avec du Fe^{I} en excès entre $1 \cdot 10^{-2}$ - $9.09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, tout en gardant le ligand (HASS) constant à $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Le pH est fixé à 1.145 et la température à $22 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0.16$. Les résultats sont présentés sur la Fig. III-2 .

La pente de la fonction (3) est la constante de vitesse observée k_{obs} :

$$\ln \frac{D.O._{\infty}}{D.O._{\infty} - D.O._t} = t \cdot k_{\text{obs}} \quad (3)$$

où $D.O._{\infty}$ est la densité optique mesurée à l'équilibre, $D.O._t$ est la densité optique mesurée au temps t de la réaction , k_{obs} est défini comme :

$$k_{\text{obs}} = k_1' \text{ Fe}^{\text{I}} + k_{-1} \quad (4)$$

du fait que la réaction est catalysée par les OH^- :

$$k_1' = k_1 + k_a / \text{H}_3\text{O}^+ \quad (5)$$

où k_a est la constante de catalyse (Fig. III-3). Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} I = 0.16 & k_1 = 1.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ \text{temp. } 22 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C} & k_{-1} = 0.175 \text{ sec}^{-1} \\ & k_a = 212 \text{ sec}^{-1} \end{array}$$

La particule réactive est probablement $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, la réaction est contrôlée par la vitesse d'échange de l'eau de coordination, étant donné que la constante de vitesse k_1 est indépendante du type de ligand et de la force ionique (pour $I = 1.0$ elle est , en effet $1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)⁵⁵. La constante d'équilibre obtenue :

$$\log K_{11} = 4.79 \text{ pour } I = 0.16$$

est en excellent accord avec plusieurs résultats de la littérature (d'autres sont de quelques ordres de grandeur plus élevés)⁵³.

Nous avons tenté de déterminer l'énergie d'activation de cette réaction, mais le diagramme d'Arrhénius n'est pas linéaire sur tout le domaine de températures étudié (Fig. III-4), ce qui est prévisible du fait que deux réactions , au moins , sont possibles : la voie catalysée par le OH^- et

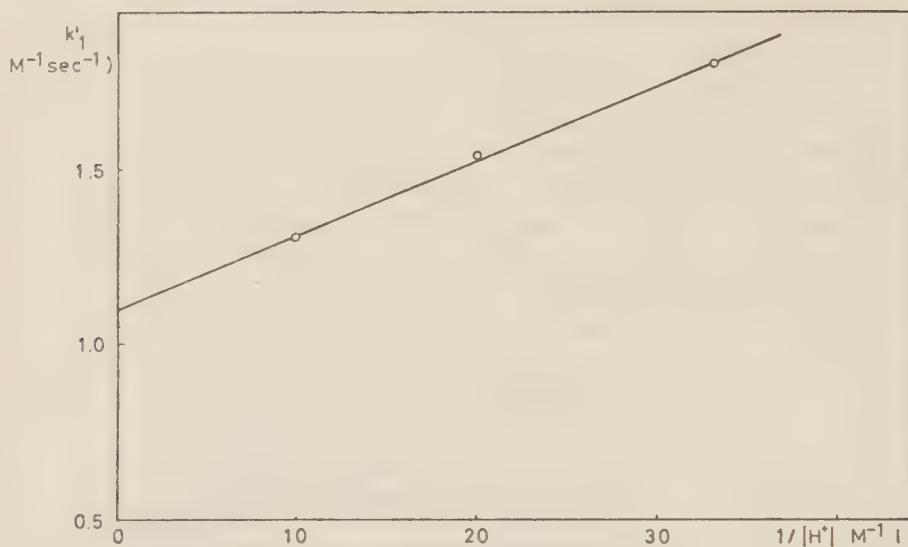


Fig. III-3 Catalyse de la réaction de formation du complexe FeASS^{2+} par les OH^- ; $\text{Fe}' 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{HASS } 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

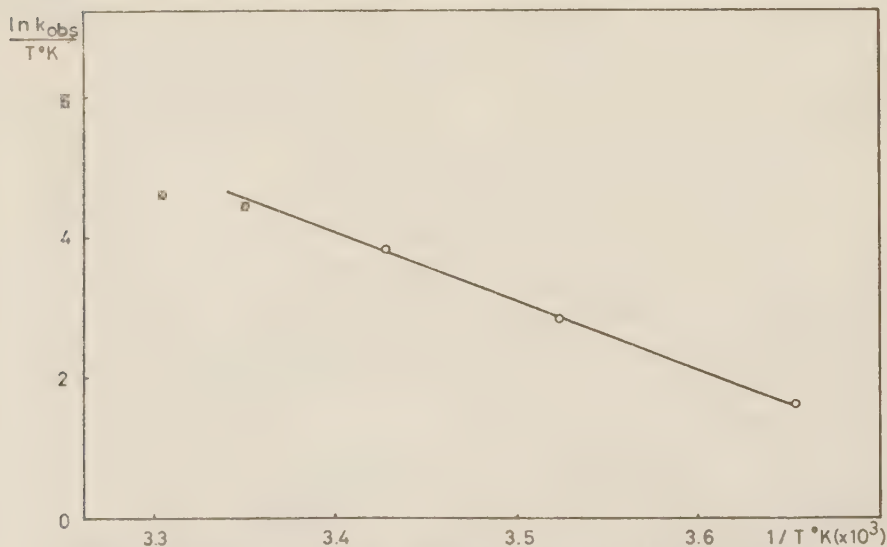


Fig. III-4 Détermination de l'énergie d'activation d' Arrhénius de la réaction de formation du complexe FeASS^{2+} ; $\text{Fe}' 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{HASS } 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

la voie non catalysée, avec $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ comme espèce réactive. Dans le domaine de températures déjà étudié ($20 - 30^\circ\text{C}$)⁵⁶, la valeur de 10.5 Kcal / M que nous avons obtenu est en bon accord avec la valeur publiée (11 Kcal/M), mais entre 0 et 20°C nous obtenons une valeur de 18.3 Kcal / M.

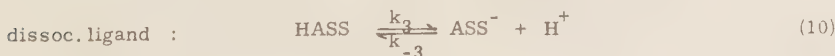
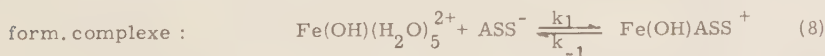
La même étude cinétique de la formation du complexe $\text{Fe}(\text{ASS})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ mais avec les hydroxocomplexes de Fe(III) au lieu de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, a été effectuée avec les prélèvements des solutions hydrolysées. La réaction étant beaucoup plus lente, nous avons pu utiliser la méthode spectrophotométrique ordinaire.

La fonction expérimentale (6), qui est analogue à la fonction (3) est d'une linéarité remarquable, compte tenu du fait qu'aucune séparation des polymères des autres hydroxocomplexes n'est effectuée préalablement (Fig. III-5).

$$\ln (D.O._\infty - D.O._t) = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (6)$$

Ceci confirme notre hypothèse sur la grande différence de la réactivité des hydroxocomplexes I, II et III, d'une part et des polymères IV, d'autre part. Les premiers réagissent quantitativement dans les secondes qui suivent l'introduction du ligand et par conséquent n'interviennent pas dans la cinétique de formation du complexe entre le polymère et le ligand.

Les valeurs des constantes de vitesse k_{obs} sont semblables à celles de la dissociation des polymères dans l'acide nitrique²⁹, évidemment compte tenu des temps de maturation de ces polymères (Fig. III-6). C'est une indication que la vitesse de la réaction de formation du complexe $\text{Fe}(\text{ASS})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ est contrôlée par la dissociation du polymère. Une autre alternative à ce mécanisme serait qu'il se forme d'abord un complexe entre le polymère et le ligand, qui se dissocie lentement, mais nous n'avons pas observé de changements du spectre du polymère en présence du ligand, ce qui confirme que le mécanisme est du type dissociatif :



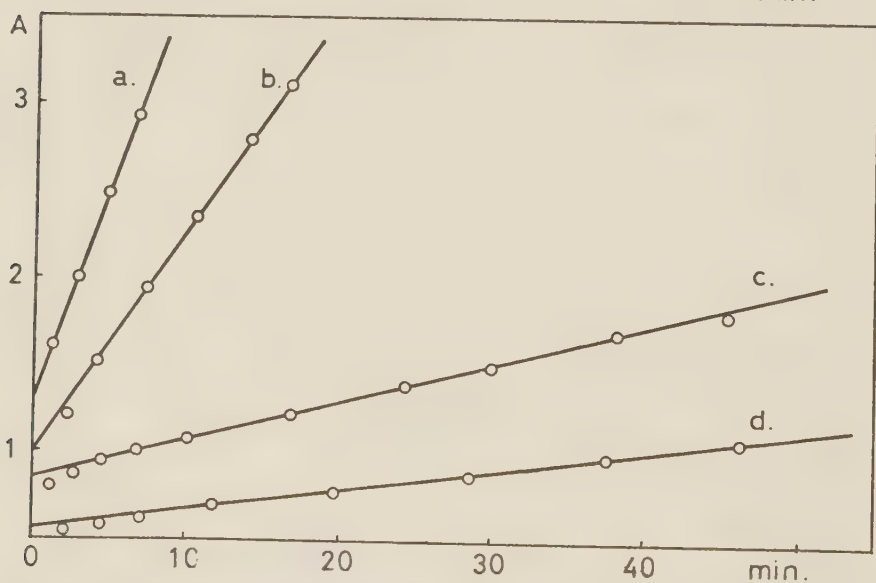
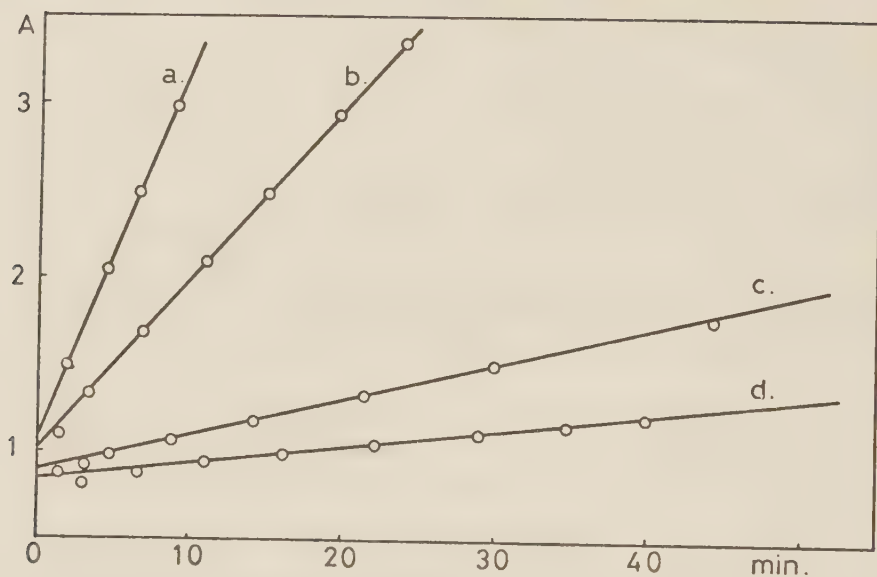


Fig. III-5a Résultats des mesures cinétiques ; absorption à 510 nm , $\text{Fe}^{3+} 3 \cdot 10^{-2} \text{M}$ $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} 1.5$, $I = \text{variable}$; temps de maturation des hydroxocomplexes : a. 5 min. b. 30 min, c. 1440 min , d. 4500 min $A = \ln (D.O._\infty - D.O.)$

Fig. III-5b idem , $I = 1.0$; a. 10 min , b. 58 min, c. 1080 min, d. 5760 min.



Fig. III-6 Variations de la constante de vitesse observée, au cours de la maturation ; $\text{Fe}^+ 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{OH}^-/\text{Fe}^+ 1.5$, a. $I = 1.0$ b. $I = \text{variable}$

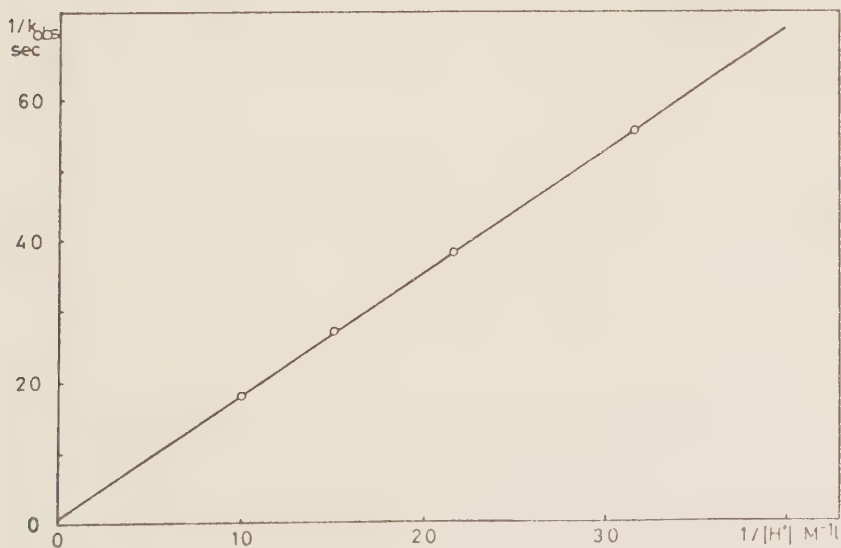


Fig. III-7 Catalyse de la dissociation du polymère et de la formation du complexe FeASS^{2+} par H_3O^+ ; $\text{Fe}^+ 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{HASS} 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $I = 0.16$

et elle est catalysée par H_3O^+ (Fig. III -7) . Dans les équations (7)- (10) P est le polymère du départ , P' est le polymère dont le degré de polymérisation est inférieur d'une unité . Les réactions (9) et (10) sont contrôlées par la diffusion et ne peuvent pas être observées.

L'influence de la force ionique est faible ; une légère augmentation de $k_{obs.}$ se produit si la force ionique augmente de $I=0.04$ à 0.12 , ce qui est l'effet de sel" conforme au schéma proposé ci-dessus.

Le calcul cinétique montre qu'il n'est pas possible de déterminer la vraie valeur de la constante de vitesse k_d à partir des valeurs de $k_{obs.}$ sans qu'on connaisse le degré de polymérisation (annexe VIII). Les seuls résultats accessibles sont ceux obtenus par ultracentrifugation³². La relation entre la constante k_d et $k_{obs.}$ est :

$$k_{obs.} = k_d \cdot H^+ (k_1 \cdot HASS + k_{-1}) / (DP \cdot k_1 \cdot HASS + k_d \cdot H^+) \quad (11)$$

où DP est le degré de polymérisation et H^+ activité des H_3O^+ . La tentative de calcul de la constante de vitesse k_d , quatre heures après la préparation des solutions et une valeur de $DP = 80 \pm 15$ ($Fe^{1.6} 10^{-2} M$, $OH^-/Fe^{1.6} = 2.0$) donne la valeur de $2.53 \pm 0.50 M^{-1} sec^{-1}$ pour k_d . Le poids moléculaire étant , approximativement $1.2 \cdot 10^4$, on peut se rendre compte que la vitesse de dissociation des polymères est très lente.

Les changements de $k_{obs.}$ en fonction de la durée de maturation (Fig. III-6) ne sont pas très sensibles à des changements de la force ionique des solutions dans lesquelles cette maturation s'effectue. Cela veut dire que le mécanisme de maturation ne met pas en jeu des charges importantes, comme c'est le cas dans ce schéma plausible :



Encore un résultat parle en faveur de cet hypothèse : la basse énergie d'activation (5 Kcal / M) pour le phénomène de maturation , ce qui contredit l'hypothèse d'après laquelle la maturation est une suite de dissociations et associations des unités monomériques , du fait que l'énergie d'activation pour la dissociation est de l'ordre de 13.8 Kcal/M.

L'énergie d'activation de la complexation de Fe(III) sous la forme des polymères avec HASS ne pouvait pas être déterminée avec précision pendant au moins 24 heures après la préparation, à cause des changements structuraux qui sont importants. Après une maturation de 94 heures, nous avons trouvé une valeur de 15 ± 1 Kcal / M pour l'énergie d'activation d'Arrhénius, ce qui confirme le mécanisme dissociatif de cette complexation, du fait que l'énergie d'activation pour la dissociation acide du polymère est semblable : 13.8 Kcal / M.²⁹ (Fig. III-8)

III-4 Conclusions générales

On a pu montrer que le mécanisme de la formation des complexes de Fe(III) en présence des hydroxocomplexes se fait en deux étapes: 1. la dissociation du polymère, catalysée par les H_3O^+ 2. par l'intermédiaire de l'espèce $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$, la formation du complexe. La première réaction détermine la vitesse, avec une constante, indépendante du degré de l'hydrolyse (DP) $2.53 M^{-1} sec^{-1}$, la constante apparente de vitesse étant de l'ordre de $10^{-3} sec^{-1}$. La constante de vitesse de deuxième ordre diminue au fur et à mesure que la durée de la maturation augmente.

Le phénomène de la maturation est probablement dû à la déshydratation des ponts-olo dans le polymère et la formation des ponts-oxo, avec les changements des propriétés de la surface (diminution de la charge et de la surface active) ce qui diminue la réactivité du polymère.

Comme nous avons pu le montrer par les mesures de CCC, la dissolution de la goéthite, qui apparaît dans la nature sous plusieurs formes, donne des hydroxocomplexes mononucléaires, sans passer par les polymères. En présence de ligands organiques (0.1 - 10 mg/l) une partie du fer peut être complexée. Cela dépend directement du pH: les suspensions 10^{-6} M de goéthite ($FeOOH$) en présence d'acide 5-sulphosalicylique $5 \cdot 10^{-5}$ M au pH = 3 donnent quantitativement le complexe $FeASS^{2+}$, tandis qu'à pH = 7 le complexe est seulement en traces détectables. Il ne faut pas, cependant, oublier que le milieu naturel n'est pas stationnaire et que de ce fait ce mécanisme peut jouer un rôle important à long terme, par exemple dans la formation des sédiments. D'autre part, la solubilité de la goéthite est nettement plus grande en présence de ligands chélatants (le ferrichrome, par exemple, forme des complexes avec le Fe(III), dont la stabilité est supérieure à celle du complexe $FeASS^{2+}$ approximativement d'un facteur de 10^{25}).

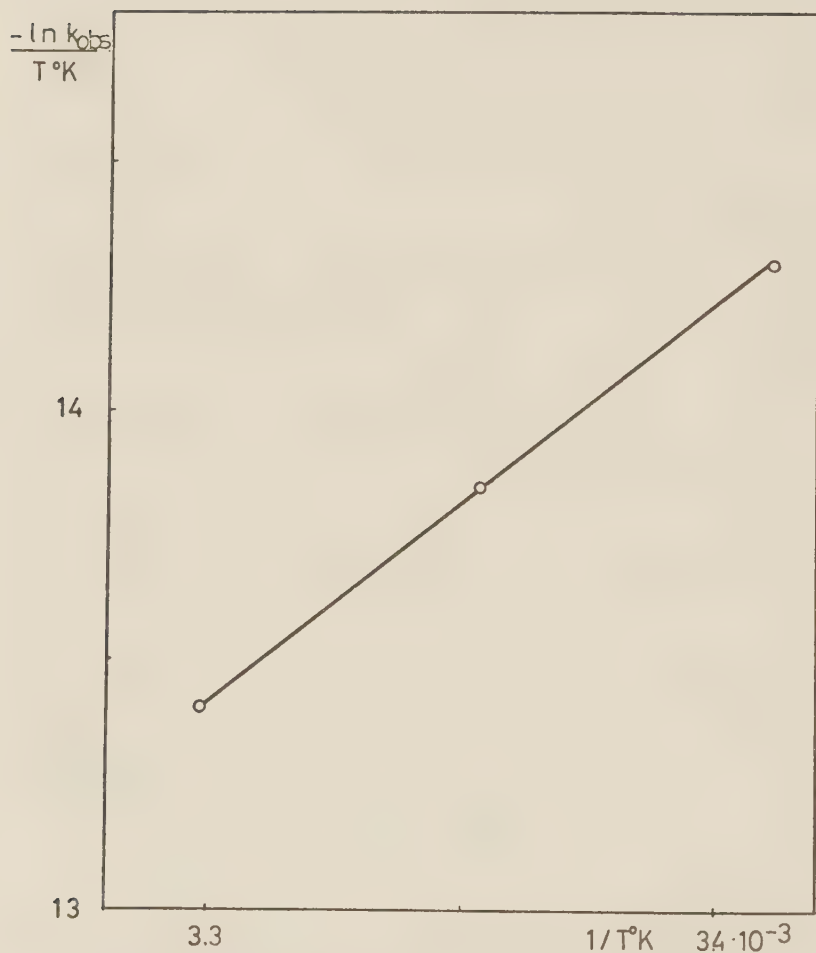


Fig. III-8 Détermination de l'énergie d'activation d'Arrhénius de la réaction de dissociation du polymère et de la formation du complexe $FeASS^{2+}$; $Fe' 3 \cdot 10^{-4} M$, $OH^-/Fe' 1.5$, $HASS 4 \cdot 10^{-2} M$

Pour les mêmes conditions , nous avons observé l'interaction entre la goethite et l'acide gallique (acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque) , qui lui aussi est un des constituants des polyphénols naturels ; la dissolution de la goethite au pH =7 a été suivie d'une oxydation de sorte qu'on a pu détecter le Fe(II) en solution. C'est une indication que le Fe(III) sous forme des oxyhydrates , pourrait se dissoudre en catalysant en même temps l'oxydation des matières organiques.

Au cours du traitement des eaux , en présence d'agents complexants de Fe(III) semblables à des phénols , il est possible qu'une partie non négligeable du fer puisse former des complexes plus ou moins solubles. Le fait que les propriétés coagulantes des solutions hydrolysées varient peu avec le temps (Fig. II-14) lorsque $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+} > 0.5$, mais que les constantes de vitesse de la formation des complexes diminuent rapidement au cours des premières heures de l'hydrolyse (Fig. III-6) , permet donc de diminuer la "solubilisation" du fer en utilisant des solutions préparées quelque temps avant le traitement. Sur la base des résultats que nous avons obtenu , il serait possible de calculer les conditions optimales du traitement.

ANNEXE I

Préparation des solutions pour la détermination des constantes K_{11} et B_{22}

Le sel $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ est un produit Koch Light laboratories (puriss), recristallisé dans l'acide perchlorique. Tous les autres réactifs sont des produits Merck p. a. et utilisés sans purification préalable.

La solution mère de Fe(III) est préparée en dissolvant la quantité nécessaire du sel dans l'acide perchlorique (ou nitrique) 1 M. Les solutions ont été contrôlées spectrophotométriquement afin de s'assurer qu'elles n'ont subi aucun changement.

Les titrations sont effectuées avec NaHCO_3 1M (ou KHCO_3 1M) sous un courant d'azote.

Les mesures de pH sont décrites dans le chapitre II-3.1. Dans les solutions contenant le perchlorate, nous avons utilisé un pont rempli avec NaCl , avec une électrode de référence Metrohm.

Les mesures spectrophotométriques sont effectuées au moyen d'un spectrophotomètre Beckman DB-G, les cuves utilisées sont en Spectrosil.

ANNEXE II

Méthode de mesure de la susceptibilité magnétique (I)

En introduisant un tube de référence, qui a une partie cylindrique et une partie sphérique, dans un tube RMN, on peut obtenir deux signaux de la substance de référence, à cause des différences d'intensité du champ magnétique dans ces deux parties du tube^{39,46} (Fig. A-1).

La séparation entre deux signaux est proportionnelle à la différence des susceptibilités magnétiques volumiques de la substance de référence et de l'échantillon :

$$\Delta H = (g_{\text{cyl.}} - g_{\text{sph.}}) (\chi_{\text{réf.}} - \chi_{\text{éch.}}) \quad (1)$$

où $g_{\text{cyl.}}$ et $g_{\text{sph.}}$ sont des facteurs géométriques, $\chi_{\text{réf.}}$ et $\chi_{\text{éch.}}$ les susceptibilités magnétiques volumiques. La différence entre les facteurs géométriques $g_{\text{cyl.}}$ et $g_{\text{sph.}}$ est théoriquement 2.095 ($2\pi/3$) et les valeurs expérimentales sont en moyenne 2.045.

La calibration s'effectue à l'aide de solutions de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ entre 0.05 et 0.2 M. Les coefficients de corrélation sont toujours supérieurs à 0.9990. Pour calculer la susceptibilité magnétique, par atome-gramme de Fe(III) , nous avons utilisé l'expression (2) :

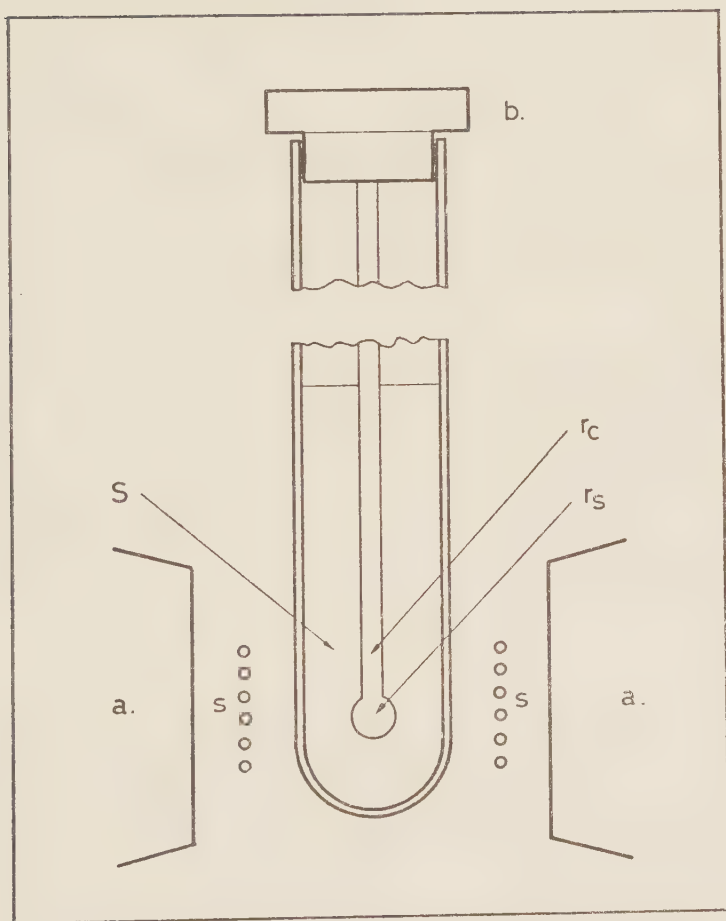


Fig. A-1 Dispositif de mesure de la susceptibilité magnétique;
 S - solution, r_c -référence cylindrique, r_s -référence sphérique
 s - solénoïde, a.- aimant

$$\chi_{m(Fe)} = (10^3 \cdot \chi_v - \chi_{m(KNO_3)} \cdot KNO_3 \cdot PM_{KNO_3} - 10^3) / (Fe' + \chi_{m(H_2O)} (KNO_3 \cdot PM_{KNO_3} + Fe' \cdot PA_{Fe}) / Fe') \quad (2)$$

où χ_m sont les susceptibilités magnétiques par gram-atome ou gram-mol, PM et PA sont les poids moléculaires et poids atomiques, respectivement, χ_v est la susceptibilité magnétique volumique mesurée. Pour la susceptibilité magnétique volumique des solutions de Ni (II), nous avons utilisé les valeurs proposées par Selwood⁵⁷. Le dispositif de mesure a été construit dans notre laboratoire.

ANNEXE III

Méthode de mesure de la susceptibilité magnétique (II)

Principe de la méthode⁴⁰ est identique: le déplacement d'un signal d'une substance de référence, dû au changement de champ magnétique à l'intérieur du tube RMN, par l'échantillon. L'échantillon contient 2 % d'une substance de référence (tert-butyl alcool) ainsi que le capillaire qui est introduit dans le tube. Le déplacement du signal de la référence dans la solution échantillon, par rapport à celui dans le capillaire est proportionnel à :

$$\Delta H = 2\pi/3 \chi_v \quad (3)$$

L'inconvénient principal de cette méthode est l'élargissement des signaux en fonction de l'augmentation du paramagnétisme des solutions. En plus, il ne faut pas qu'il y ait une interaction chimique entre la substance de référence et l'échantillon, ni des variations du pH. La précision de la méthode est 0.002 à 0.01 10^{-6} c.g.s.

ANNEXE IV

Modifications de la méthode potentiométrique pour l'étude du système Fe(III)-hydroxocomplexes

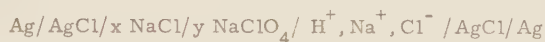
Le dispositif expérimental est constitué par : un potentiomètre digital Metrohm E 500, d'un pH-mètre digital Philips PW 9408, tous deux couplés respectivement, à un enregistreur Metrohm E 478 et Perkin Elmer 165. La cuve de mesure Metrohm est thermostatisée à 23 ± 0.1 °C.

Pour les mesures du pH nous avons utilisé une microélectrode Metrohm EA 125, enfin, pour les mesures du potentiel du couple Fe(III)/Fe(II), une électrode de platine traitée selon les recommandations de Hedström¹³.

Contrairement à Ropars²¹, nous avons considéré que la variation du potentiel de jonction pouvait être une sérieuse source d'erreur, notamment dans les domaines de pH entre 1.0 et 2.0. Pour cette raison, nous avons testé plusieurs électrodes de référence:



Pour pouvoir déterminer les variations du potentiel de jonction, nous avons conçu le système:



La concentration d'ion Cl^- était constante; nous avons fait les titrations de 20 ml HCl 0.10 M avec un mélange de NaOH 1M et NaCl 0.10 M. Les variations du potentiel sont attribuées à des variations du potentiel de jonction.

Les résultats (Fig. A-2) ont montré que cette variation est pratiquement indépendante de la concentration du NaCl dans le pont, mais qu'elle est fortement dépendante de la concentration de NaClO_4 . Dans le cas le plus favorable (NaClO_4 4 M), entre pH 1.0 et 2.0, la variation est de 0.4 mV, mais avec un pont de 0.1 M NaClO_4 elle était 38.4 mV (la variation du potentiel au cours d'une titration du couple Fe(III)/Fe(II) est de l'ordre de 10 mV).

La correction du potentiel mesuré est:

$$E = E_j + E_0 + s \log \text{Fe(III)/Fe(II)} \quad (4)$$

$$E_j = -0.044 \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right| \quad (\text{mV}) \quad (5)$$

En comparant avec le milieu de force ionique 3.0, la correction est pour $I = 0.1$ trois fois plus grande⁵⁸.

La détermination directe de E_0 n'est pas possible, car, à la force ionique 0.1, la valeur minimale du pH est 1.09, à ce pH les solutions de Fe(III), entre 10^{-3} et 10^{-2} M, sont déjà partiellement hydrolysées. Pour cette raison, E_0 est calculé pour chaque série d'expériences par la méthode des moindres carrés.

Au cours de la titration d'un mélange Fe(II) 10^{-3} M et Fe(III) 10^{-3} M, avec KHCO_3 1 M, nous avons remarqué une oxydation partielle de Fe(II), même au pH de 1.5. Les mesures spectrophotométriques effectuées sur des prélèvements (par 4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin sulphate) nous ont montré clairement que les traces d'oxygène dissout dans KHCO_3 suffisent pour oxyder une quantité mesurable de Fe(II) même en présence d'azote, à cause d'un pH très élevé au niveau de la goutte de KHCO_3 . On constate tout de même que le dégazage de KHCO_3 diminue cet effet approximativement de dix fois.

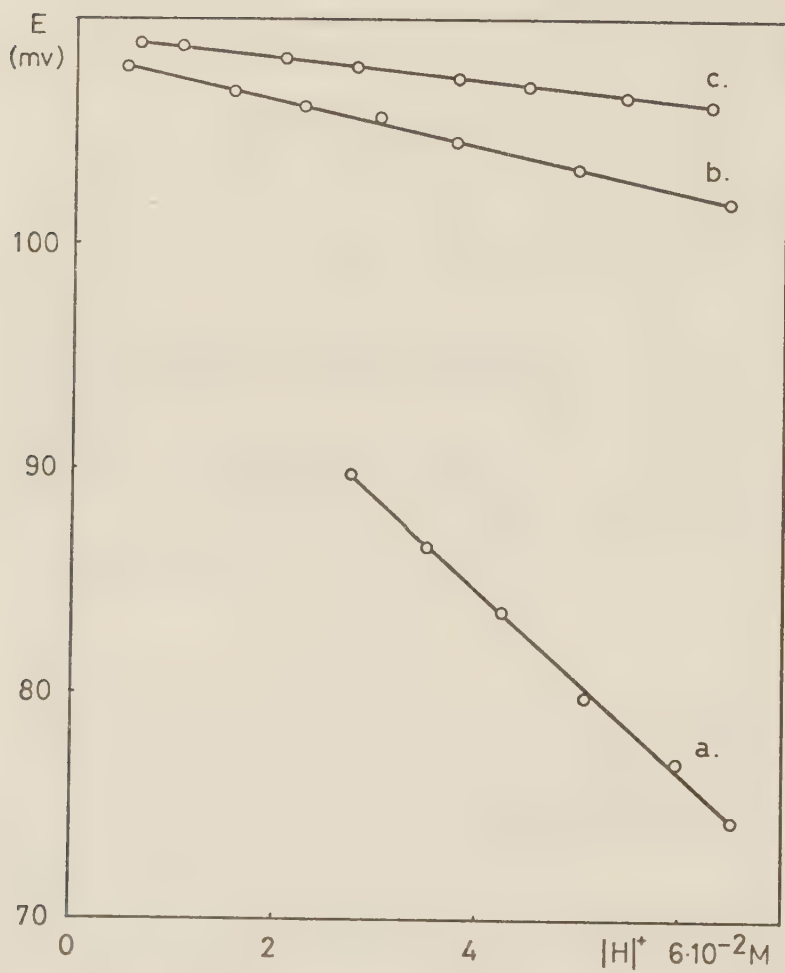


Fig. A-2 Variations du potentiel du système:



a. $x = 0.1 M$, b. $x = 1.0 M$, c. $x = 4.0 M$

ANNEXE V

Préparation des solutions pour l'étude de l'hydrolyse lente de Fe(III)

Le mode de préparation des solutions pour cette partie était différent, car les concentrations nécessaires doivent être relativement grandes, et elles ne doivent en aucun cas devenir troubles au cours de la préparation.

La masse exacte du sel $(\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Merck p. a.) est dissoute dans $(50 - x)$ ml d'une solution, contenant déjà l'électrolyte de base, maintenu sous un courant d'azote et agitation rapide. Dans les minutes qui suivent, on effectue la titration avec KHCO_3 1 M (x ml), afin d'arriver au rapport OH^-/Fe' désiré. Le volume de la base ajoutée, ne dépasse jamais 10% du volume total, afin que les conditions initiales à la dissolution du Fe(III) ne soient différentes des conditions finales.

Toutes les solutions sont gardées dans des flacons de polyéthylène, sous atmosphère d'azote; le verre ayant un certain effet catalytique sur l'hydrolyse.

ANNEXE VI

Isotachophorèse de Fe(III)-hydroxocomplexes

Le principe de la méthode est le suivant: les ions sont séparés, sans support, directement dans la solution, sous l'effet d'un champ électrique variable, le courant étant constant, par déplacement selon l'ordre de leurs mobilités effectives. La mobilité effective est définie comme le produit de la mobilité absolue d'un ion et du degré de sa dissociation. Un couple acide/base se comporte comme une seule espèce, d'une mobilité effective proportionnelle au degré de dissociation (la vitesse d'échange du proton étant très élevée). Si, par contre, l'échange chimique est lent, on observe plusieurs signaux distincts.

Deux électrolytes de base sont nécessaires, le premier (^{leading}) qui doit avoir la mobilité supérieure à tout autre présent dans le système et final (^{terminating}) qui doit avoir la mobilité inférieure à tout autre présent. La séparation (les mobilités effectives) des électrolytes à étudier est contrôlée par la concentration et la mobilité effective du premier électrolyte. Du fait que le courant est constant, il s'établit un état stationnaire dans les zones formées, dans lesquelles les concentrations sont toujours les mêmes pour un système de premier/ final électrolyte, et c'est la longueur d'une zone qui est proportionnelle à la quantité d'une espèce.

Au bout du capillaire de Teflon (d'un diamètre de 0.5 mm) se trouvent les détecteurs: par absorption UV-visible et les thermocouples (la température dans une zone est inversement proportionnelle à la mobilité effective de l'électro-

lyte , ce qui nous permet le dosage quantitatif des électrolytes (Fig. A -3).

Dans le cas de l'étude des hydroxocomplexes de Fe(III) , nous avons dû trouver un système d'électrolytes qui doit satisfaire les conditions suivantes:

- le premier électrolyte ne doit pas faire des complexes avec le Fe(III)
- il doit avoir une mobilité effective supérieure à celle des hydroxocomplexes
- il doit avoir un pH proche de celui de la solution à étudier
- il ne doit pas absorber dans l'UV
- l'électrolyte final doit avoir une mobilité inférieure aux hydroxocomplexes
- il ne doit pas faire des complexes avec le Fe(III)
- sa capacité tampon doit être suffisante pour empêcher la migration de H_3O^+ formé au cours de l'expérience.

Pour le premier électrolyte , notre choix c'est porté sur HNO_3 0.01 M mais la faible mobilité des polymères de Fe(III) nous a obligé de préparer l'acétate de tétrabutylammonium 0.01 M. Ce système n'est pas rigoureux, mais les résultats de séparation des cations inorganiques et des alcaloïdes sont excellents. L'ion acétate n'est pratiquement jamais en contact avec le Fe(III) ; l'échantillon est introduit dans le premier électrolyte.

A notre connaissance , ce système d'électrolytes est le seul permettant actuellement une séparation des polycations de faible mobilité. Avec un dispositif préparatif , il serait possible d'obtenir des fractions plus ou moins séparées des hydroxocomplexes , avec moins de risque de dénaturation , qu'avec une séparation sur le Séphadex.

ANNEXE VII

Détermination de la concentration critique de coagulation

La méthode courante d'évaluation de CCC (concentration critique de coagulation) est basée sur la détermination de la turbidité relative , après un laps de temps arbitraire (10 - 30 min.), d'un mélange du coagulant et du colloïde. Une extrapolation de la concentration du coagulant à la turbidité zéro donne le CCC. Ces renseignements sont en général utilisés pour calculer la charge moyenne du coagulant , ou pour calculer la quantité du coagulant nécessaire pour produire une coagulation efficace (p. ex. des colloïdes dans les eaux de traitement).

Notre problème est d'étudier les propriétés coagulantes des hydroxocomplexes du Fe(III) , à l'aide d'un colloïde modèle $(AgBr)Br^-$. L'intérêt que présente le traitement des eaux , avec les sels de Fe(III) se manifeste par les nombreux travaux entrepris ces dernières années à ce sujet^{59,60}. Toutefois, les

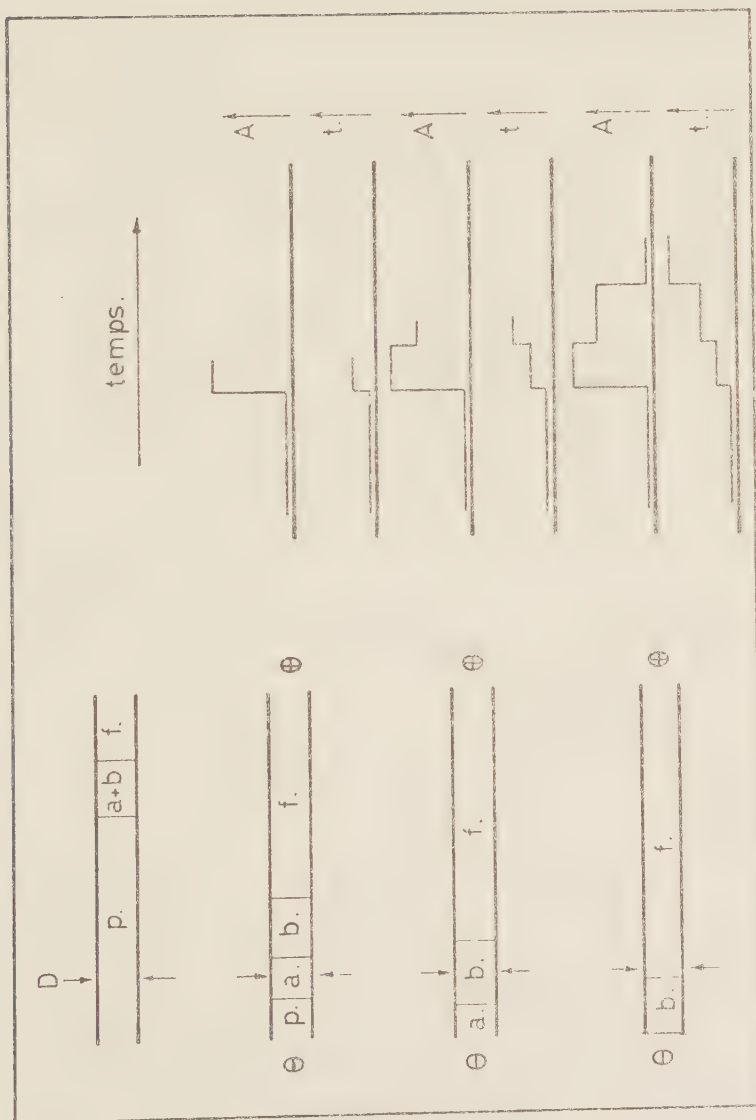


Fig. A-3 Système de détection des fractions par un appareil d'isotachophorèse LKB 2120 ;

p.-premier électrolyte, a. et b. les échantillons, f. l'électrolyte final, A - absorbance, t-température

corrélations quantitatives s'avèrent en général être mauvaises. A notre avis il y a , au moins trois raisons à cela :

- la manière dont les solutions sont préparées (à partir des solutions mères) mène à des solutions irréversiblement hydrolysées, que les auteurs traitent théoriquement comme si elles étaient en équilibre,
- la méthode de détermination de CCC , qui donne des résultats convenables avec les coagulants non-hydrolysables, ne peut toutefois donner de bons résultats si , au cours de la coagulation il se produit des changements tels que la dissociation et polymérisation des hydroxocomplexes;
- pour des vitesses de coagulation élevées (ce qui est le cas au cours de la coagulation avec les hydroxocomplexes de Fe(III)) la turbidité mesurée 5 - 10 min. après la mélange colloïde-coagulant , n'est pas proportionnelle à la concentration du coagulant (Fig. A-4)⁶¹.

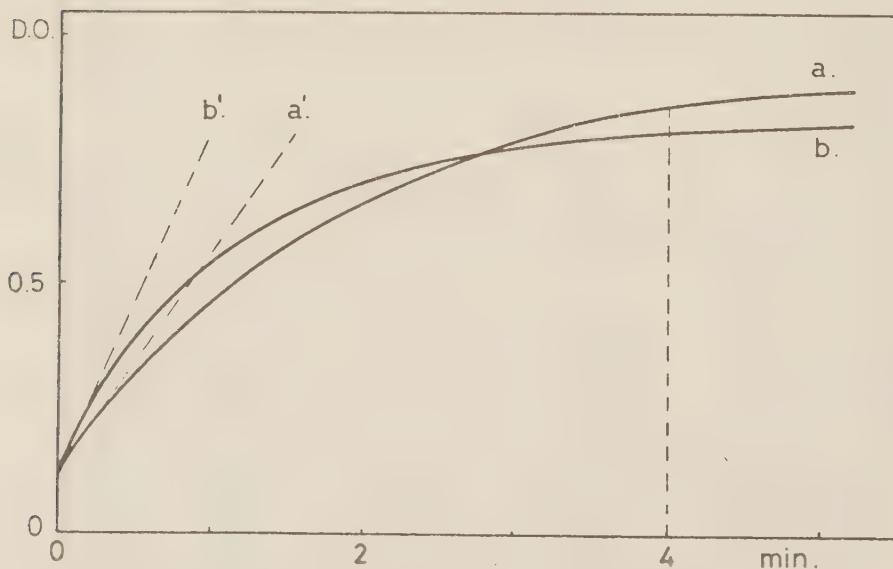


Fig. A -4 Les changements de la turbidité (proportionnelle à D.O.) de AgI $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, avec le temps. a. - KNO_3 0.102 M , b. - KNO_3 0.24 M ; a' et b' leurs pentes initiales respectives.

La raison de ce comportement est que la densité des particules formées par la coagulation est inversement proportionnelle à la vitesse de coagulation , la turbidité observée est proportionnelle à la densité des particules.

Comme on peut le voir sur la Fig. A -4 , la pente initiale est proportionnelle à la concentration du coagulant; d'après la théorie de Verwey, Overbeek, Derjagin et Landau⁶² le logarithme de l'inverse de la vitesse initiale (facteur de ralentissement) est linéairement proportionnel à la charge et la concentration du coagulant.

Pour mesurer les pentes initiales, nous avons développé un dispositif de mesure présenté sur la Fig. A -5 .

Ce dispositif est constitué essentiellement d'un spectrophotomètre Metrohm E 1009 , modifié pour les mesures de la turbidité à 90° , et un enregistreur Perkin Elmer PE 165 . Nous avons utilisé une cuve cylindrique de 30 mm ϕ et 100 mm de hauteur. Le mélangeur rapide permet un mélange parfait de 2 x 10 ml des solutions en moins de 0.1 sec. Le temps mort de mesure correspond à 1 sec. à cause du dégagement de l'air dissous , après une rapide expansion, ce qui perturbe les mesures de la lumière diffusée .

Les déterminations de CCC ont été effectuées de la manière suivante:

- l'appareil est d'abord calibré à la "turbidité zero" avec une suspension fraîche de $(\text{AgBr})\text{Br}^-$ (10 ml de AgNO_3 $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ et 10 ml de KBr $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$, au pH de 2.70);
- au fond de la cuve on dépose 5.0 à 100 μl du coagulant;
- en actionnant le dispositif de mélange rapide, on envoie 10 ml de AgNO_3 et 10 ml de KBr ;
- puis on enregistre les variations de la turbidité au cours du temps (10-45 sec.);
- on répète l'expérience en variant le volume du coagulant, pour que la vitesse de coagulation observée change approximativement d'un facteur de dix;
- on fait l'expérience sans adjonction du coagulant , pour déterminer la vitesse de coagulation propre de la suspension (en général négligeable);
- on relève les vitesses initiales sur les enregistrements , puis sur les diagrammes: vitesse initiale = f(concentration du coagulant) on extrapole alors la concentration à la vitesse de coagulation propre de la suspension sans le coagulant , pour obtenir CCC.

Les résultats que nous avons obtenus pour K^+ , Ca^{2+} et La^{3+} sont respectivement dans un rapport : 100 : 5.5 : 0.14 , ce qui est en accord avec la loi de Schultze-Hardy. La reproductibilité de cette méthode est très bonne; les fluctuations de CCC de quelques pourcents dans le domaine de concentrations

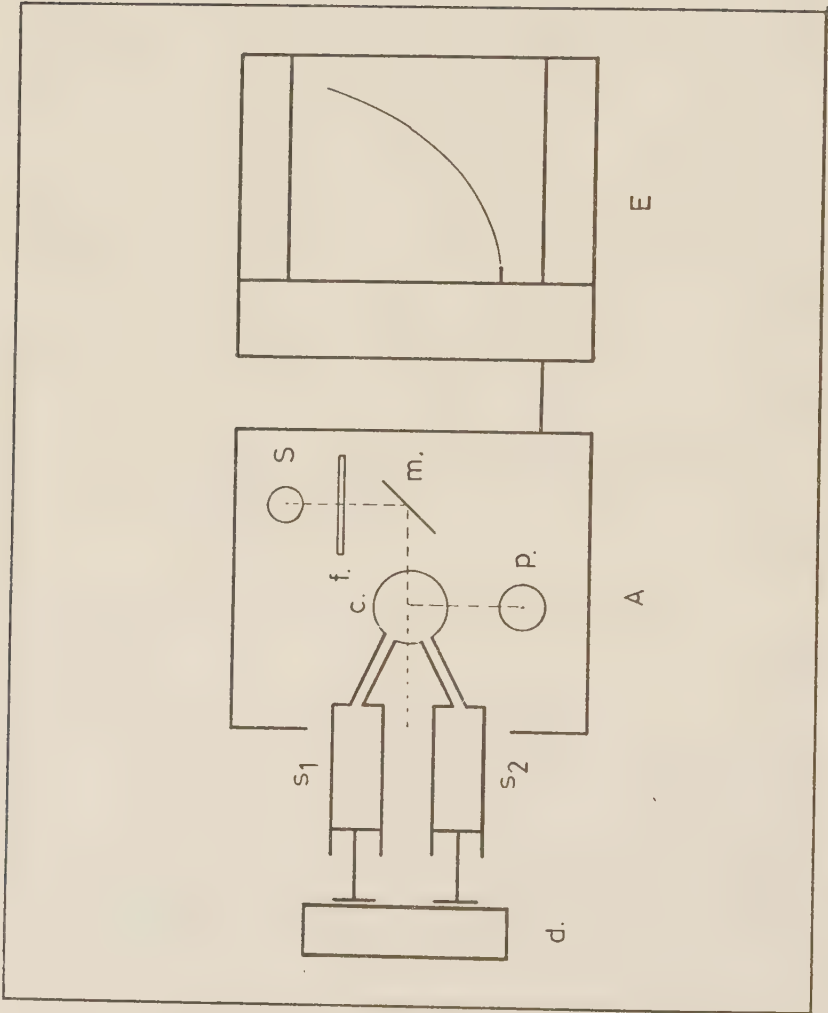


Fig. A-5 Dispositif de mesure de la cinétique de coagulation ; d. démarreur , s-seringues
A- appareil de mesure : S -source de lumière, f-filtre , m.-miroir, c.-cuve, p.-photomultipli-
cateur , E - enregistreur

compris entre 10^{-3} - 10^{-6} M du coagulant. Les valeurs absolues des CCC sont plus basses que celles citées dans la littérature⁶², ce qui peut être expliqué par une limite de détection de la turbidité qui est relativement basse.

La théorie de Schultze-Hardy prévoit une fonction $1/z^6$ de CCC (z est la charge du coagulant, mais en présence des deux espèces de charge différente on peut obtenir des valeurs non entières de z. Si par exemple on a un mélange de $1:1$ Ca^{2+} et La^{3+} , la charge obtenue est de 2.95 ce qui veut dire que la charge moyenne est " pondérée" du coté des charges élevées. Donc, les valeurs que nous avons obtenues au moyen de solutions d'hydroxocomplexes de Fe(III) sont toujours supérieures à la valeur moyenne des charges mises en jeu.

ANNEXE VIII

Calculs cinétiques de la réaction entre les polymères et de HASS



où P est le polymère du départ, P' est le polymère d'un DP plus petit d'une unité, l'eau coordonnée est omise. L'intermédiaire $FeOH^{2+}$ est d'une concentration négligeable.



ASS^- est le ligand (acide 5-sulphosalicylique) dissocié, $FeASS^{2+}$ est le complexe final, détectable par l'absorption à 510 nm.

$$Fe' = Fe^{3+} + FeASS^{2+} + \sum n_i P_{n_i} \quad (3)$$

$$P_n = Fe_p / n \quad (4)$$

Fe' est le fer total, n est le degré de polymérisation (DP) d'un polymère P_n , Fe_p est la concentration du fer sous forme de polymères.

Par la suite, les charges sont omises pour rendre les calculs plus compréhensibles.

$$d Fe / dt = k_d \cdot P_n \cdot H - k_1 \cdot Fe \cdot ASS + k_{-1} \cdot FeASS \quad (5)$$

$$d \text{ FeASS} / dt = k_1 \cdot \text{Fe} \cdot \text{ASS} - k_{-1} \cdot \text{FeASS} \quad (6)$$

a. Un seul type de polymère est présent ,

b. la constante k_d est beaucoup plus petite que k_1

c. le rapport k_1/k_{-1} est grand ($10^{4.79}$)

sont les conditions nécessaires pour supposer l'état stationnaire par rapport à Fe^{3+} :

$$d \text{ Fe} / dt = 0 \quad (7)$$

$$\text{Fe} = (k_d^* \cdot P_n + k_{-1} \cdot \text{FeASS}) / k_1 \cdot \text{ASS} \quad (8)$$

à partir des équations (3), (4) et (5) , k_d^* étant défini comme $k_d \cdot H$:

$$\text{Fe} = k_d^* (\text{Fe}' - \text{Fe} - \text{FeASS}) / n \cdot k_1 \cdot \text{ASS} + k_{-1} \cdot \text{FeASS} / k_1 \cdot \text{ASS} \quad (8)$$

d'où :

$$\text{Fe} = (k_d^* \cdot \text{Fe}' - k_d^* \cdot \text{FeASS} + n \cdot k_{-1} \cdot \text{FeASS}) / (n \cdot k_1 \cdot \text{ASS} + k_d^*) \quad (9)$$

à partir des équations (9) et (6) , k_1^* étant défini comme $k_1 \cdot \text{ASS}$:

$$d \text{ FeASS} / dt = k_1^* (k_d^* \cdot \text{Fe}' - k_d^* \cdot \text{FeASS} + n \cdot k_{-1} \cdot \text{FeASS}) / (n \cdot k_1^* + k_d^*) - k_{-1} \cdot \text{FeASS} \quad (10)$$

d'où l'intégrale :

$$(11) \quad \text{FeASS} = C \exp(-((k_d^* \cdot k_1^* + k_d^* \cdot k_{-1}) / (n \cdot k_1^* + k_d^*))t + k_1^* \text{Fe}' / (k_1^* + k_{-1}))$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \text{FeASS} = 0 \quad \exp \longrightarrow 1$$

$$d'où : \quad C = -k_1^* \cdot \text{Fe}' / (k_1^* + k_{-1}) \quad (12)$$

$$d'où : \quad \ln (\text{Fe}' - \text{FeASS}) = \ln \text{Fe}' - (k_d^* \cdot k_1^* + k_d^* \cdot k_{-1})t / (n \cdot k_1^* + k_d^*) \quad (13)$$

Il est possible de calculer k_d :

$$k_d = n \cdot k_{\text{obs}} \cdot k_1 \cdot \text{ASS} / (k_1 \cdot \text{ASS} + k_{-1} + k_{\text{obs}}) H \quad (14)$$

k_{obs} est la tangente de la fonction (13) , qui correspond à l'équation (6 -III)

BIBLIOGRAPHIE

1. Ordway J. M. Am. Jour. Sci. 26 (1858) 195
2. Mellor J. W. Comprehensive Treatise of Theor. Inorg. Chemistry , Longmans-London 1957
XIII , 831
3. Werner A. Ber. 40 (1907) 272
4. Pfeiffer P. Ber. 40 (1907) 4036
5. Bose A. Proc. Ind. Acad. Sci. A 1 (1934) 754
6. Pascal P. Ann. Chim. 16 (1909) 571
7. Aumeras M, Mounic M. Bull. Soc. Chim. 4 (1937) 523 , 536
8. Lamb A. B. , Jacques A. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 967, 1215
9. Rabinovic E. , Stockmayer W. H. J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 335
10. Olson A. R. , Simonsen T. R. J. Chem. Phys. 17 (1949) 348, 1167, 1322
11. Sutton J. Nature 169 (1952) 71
12. Sykes K. W. J. Chem. Soc. (1959) 2473
13. Hedström B. O. A. Ark. Kemi 6 (1953) 1
14. Broersma S. J. Chem. Phys. 26 (1957) 1405
15. Mulay L. N. , Selwood P. W. J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 2693
16. Knudsen J. M. , Larsen E. Acta Chem. Scand. 29 (1975) 833
17. Shugar H. et coll. J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 3712
18. Mâthé J. , Bakk-Mâthé Rev. Roum. Chim. 11 (1966) 225
19. Biedermann G. cité par Schlyter K. Trans. Roy. Inst. Tech. Stockholm
196 (1962)
20. Zvyagnitsev O. E. , Lopatto Y. S. Russ. Journ. Inorg. Chem. 6 (1961) 439
21. Ropars C. et coll. J. Chem. Phys. 65 (1968) 816
22. Ciavatta L, Grimaldi M. J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 163
23. Arnek R. , Schlyter K. Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1327
24. Siddal T. , Vosburgh W. C. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4270
25. Turner R. C. , Miles K. E. Can. Journ. Chem. 35 (1957) 1002
26. Wendt H. Inorg. Chem. 8 (1969) 1527
27. Hemmes P. et coll. J. Phys. Chem 75 (1971) 929
62. Verwey E. J. , Overbeek J. T. G. Theory of stab. lyophob. colloides
Amsterdam (1948) 140

28. Spiro T.G. et coll. J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2721
29. Sommer B. Thèse, Purdue Univ. (1970)
30. Brady G. W. et coll. Biochem. 7 (1968) 2185
31. Knight R. J., Sylva R. N. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 591
32. Murphy P. J. et coll. J. Coll. Inter. Sci. 56 (1976) 270
33. Dousma J., de Bruyn P. L. J. Coll. Inter. Sci. 56 (1976) 527
34. Sylva R. N. Rev. Pure Appl. Chem. 22 (1972) 115
35. Jørgensen C. K. Acta Chem. Scand. 8 (1954) 122
36. Knight R. J., Sylva R. N. J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 779
37. Milburn R. M., Vosburgh W. C. J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1352
38. Yatsimirskii K. B. Zh. Neorg. Khim. 1 (1956) 2306
39. Mulay L. N., Haverbuch M. Rev. Sci. Instr. 35 (1964) 756
40. Evans D. F. J. Chem. Soc. (1959) 2003
41. Murray K. S. Coord. Chem. Rev. 10 (1974) 1
42. Cotton A. F., Wilkinson G. Advanced Inorg. Chem., Interscience (1972) 866
43. Ibers J. A., Davidson N. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 476
44. Sykes K. W. J. Chem. Soc. (1952) 124
45. Ragone S. E. Thèse, Pennsylvania Univ. (1968)
46. Frei K., Berstein H. J. J. Chem. Phys. 37 (1962) 1891
47. Bhatnagar P. D. Kolloid Z. 164 (1959) 111
48. Bhatnagar P. D. Agra Univ. J. Res. 11 (1962) 159
49. Kumar A. Koll. Zh. 28 (1966) 416
50. Schulze H. J. Prakt. Chem. 25 (1882) 431
- Hardy W. B. Proc. Roy. Soc. London 66(1900)110
51. Meites Handbook of Anal. Chem. McGraw Hill (1968)
52. Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry, Wiley (1970) 277
53. Sillen L. G. Stab. Const., Spec. Publication N° 17 & 25
London (1964) 548
54. Chevalier R., Mathieu S. Comptes Rendus, Paris 20(1938)1249, 1469
55. Saini G., Mentatsi E. Inorg. Chim. Acta. 4(1970) 216
56. Edwards J. O. et coll. Inorg. Chim. Acta 11 (1974) 47
57. Selwood P. W. Magnetochemistry, Intersci. (1964)
58. Biedermann G., Sillén L. G. Arkiv Kemi 5 (1952) 425
59. Matijevic E., Janauer B. J. Coll. Inter. Sci. 21 (1966) 197
60. Matijevic E. et coll. J. Coll. Inter. Sci. 35 (1971) 560
61. Trolestra S. A. Thèse, Utrecht (1941)

